

SÉRIE A, N° 429

N° D'ORDRE :  
453

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Raymond CHAMINADE

INGÉNIEUR-AGRONOME

PROFESSEUR A L'ÉCOLE NATIONALE D'HORTICULTURE DE VERSAILLES

- 1<sup>re</sup> THÈSE. — Les formes du phosphore dans le sol.  
Nature et rôle des complexes phospho-humiques.
- 2<sup>e</sup> THÈSE. — Propositions données par la Faculté : Auxines  
et hétérauxines.

Soutenues le                      devant la Commission d'examen.

Président : M. JAVILLIER

Examineurs { M. COMBES  
                  { M. AUBEL

PARIS



92, RUE BONAPARTE (VI)

1944



**LES FORMES**  
**DU PHOSPHORE DANS LE SOL**  
**NATURE ET ROLE DES COMPLEXES**  
**PHOSPHO-HUMIQUES**



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Raymond CHAMINADE

INGÉNIEUR-AGRONOME

PROFESSEUR A L'ÉCOLE NATIONALE D'HORTICULTURE DE VERSAILLES

- 1<sup>re</sup> THÈSE.** — Les formes du phosphore dans le sol.  
Nature et rôle des complexes phospho-humiques.
- 2<sup>e</sup> THÈSE.** — Propositions données par la Faculté : Auxines  
et hétérauxines.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

Président : M. JAVILLIER

Examineurs { M. COMBES  
M. AUBEL

PARIS



92, RUE BONAPARTE (VI)

1944

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*Doyens honoraires.*..... M. MOLLIARD.

M. CH. MAURAIN.

*Doyen.*..... M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

|                               |   |                |               |             |
|-------------------------------|---|----------------|---------------|-------------|
| <i>Professeurs honoraires</i> | { | Léon BRILLOUIN | G. BERTRAND   | M. CAULLERY |
|                               |   | AUGER.         | Ch. FABRY     | E. CARTAN   |
|                               |   | DANGEARD.      | Léon BERTRAND | E. BOREL    |
|                               |   | LESPIEAU.      | WINTREBERT    | A. COTTON   |
|                               |   | VESSIOT        | DUBOSCQ       | J. DRACH    |
|                               |   | PORTIER        | BOHN          | M. GUICHARD |
|                               |   | LAPICQUE       | RABAUD        | LABROUSTE   |

## PROFESSEURS :

|                    |   |                                                      |                              |   |                                                           |
|--------------------|---|------------------------------------------------------|------------------------------|---|-----------------------------------------------------------|
| Charles PÉREZ ...  | T | Zoologie.                                            | CHAZY.....                   | T | Mécanique analytique.                                     |
| L. BLARINGHEM ..   | T | Botanique.                                           | GAULT .....                  | T | Chimie (P. C. B.).                                        |
| G. JULIA .....     | T | Analyse supérieure et<br>Algèbre supérieure.         | CROZE .....                  | T | Physique théorique et<br>physique céleste.                |
| C. MAUGUIN .....   | T | Minéralogie.                                         | DUPONT .....                 | T | Théories chimiques.                                       |
| A. DENJOY .....    | T | Géométrie supérieure.                                | VALIRON .....                | T | Calcul différentiel et<br>Calcul intégral.                |
| L. LUTAUD .....    | T | Géographie physique et<br>Géologie dynamique.        | BARRABÉ .....                |   | Géologie structurale et<br>Géologie appliquée.            |
| G. BRUHAT .....    | T | Physique.                                            | F. PERRIN .....              |   | Théories physiques.                                       |
| E. DARMOIS .....   | T | Enseignement de Phy-<br>sique.                       | VAVON .....                  | T | Analyse et mesures chi-<br>miques.                        |
| A. DEBIERNE ...    | T | Electronique et Radio-<br>activité.                  | G. DARMOIS .....             | T | Mathématiques géné-<br>rales.                             |
| L. DUNOYER.....    | T | Chimie physique.                                     | CHATTON .....                | T | Biologie maritime.                                        |
| M. JAVILLIER ..... | T | Chimie biologique.                                   | AUBEL.....                   |   | Chimie biologique.                                        |
| Henri VILLAT ...   | T | Mécanique des fluides et<br>applications.            | Jacques BOURCART             |   | Géographie physique et<br>Géologie dynamique.             |
| Ch. JACOB.....     | T | Géologie.                                            | M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE |   | Physique générale et Ra-<br>dioactivité.                  |
| P. PASCAL.....     | T | Chimie générale.                                     | PLANTEFOL.....               | T | Botanique.                                                |
| M. FRÉCHET .....   | T | Calcul des probabilités et<br>Physique mathématique. | CABANNES .....               | T | Recherches physiques.                                     |
| E. ESCLANGON ...   | T | Astronomie.                                          | GRASSÉ .....                 | T | Zoologie (Evolution des<br>êtres organisés).              |
| H. BÉGHIN .....    | T | Mécanique physique et<br>expérimentale.              | PRÉVOST .....                |   | Chimie organique.                                         |
| FOCH .....         | T | Mécanique expérimen-<br>tale des fluides.            | BOULGAND .....               |   | Mathématiques.                                            |
| PAUTHENIER .....   | T | Electrotechnique génér.                              | CHAUDRON .....               |   | Chimie.                                                   |
| De BROGLIE.....    | T | Théories physiques.                                  | WYART.....                   |   | Minéralogie.                                              |
| CHRÉTIEN .....     |   | Optique appliquée.                                   | TEISSIER .....               |   | Zoologie.                                                 |
| PRENANT .....      | T | Anatomie et Histologie<br>comparées.                 | MANGENOT .....               |   | Biologie végétale (P.C.B.)                                |
| COMBES .....       | T | Physiologie végétale.                                | P. AUGER.....                |   | Physique.                                                 |
| GARNIER .....      | T | Application de l'analyse<br>à la Géométrie.          | MONNIER .....                |   | Physiologie générale.                                     |
| PÉRÈS .....        | T | Mécanique rationnelle.                               | PIVETEAU .....               |   | Géologie.                                                 |
| HACKSPILL .....    | T | Chimie générale.                                     | ROCARD .....                 |   | Physique.                                                 |
| TOUSSAINT.....     |   | Technique aéronautique.                              | H. CARTAN .....              |   | Calcul différentiel.                                      |
| M. CURIE .....     |   | Physique (P. C. B.).                                 | SCHAEFFER.....               | T | Physiologie générale.                                     |
| G. RIBAUD .....    | T | Hautes températures.                                 | LAFFITTE .....               |   | Chimie (P. C. B.).                                        |
|                    |   |                                                      | LERAY.....                   |   | Mécanique théorique des<br>fluides.                       |
|                    |   |                                                      | FAVART .....                 |   | Calcul des probabilités<br>et Physique-Mathéma-<br>tique. |

*Secrétaire.*..... CH. MONIER.

*Secrétaires honoraires* ..... D. TOMBECK.

A. PACAUD.



# FACULTÉ DES SCIENCES

---

Nom du Candidat : **CHAMINADE**

Prénoms : **Raymond**

---

Date de la soutenance : .....

Numéro d'ordre : **453**

**CHAMINADE (Raymond). —**

Les formes du Phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-humiques. — *Paris, Dunod, 1944. In-4°, 53 p., 36 fig.*

*Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1943. Sér. A. 429. N° 453.*

**CHAMINADE (Raymond). —**

Les formes du Phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-humiques. — *Paris, Dunod, 1944. In-4°, 53 p., 36 fig.*

*Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1943. Sér. A. 429. N° 453.*

**CHAMINADE (Raymond). —**

Les formes du Phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-humiques. — *Paris, Dunod, 1944. In-4°, 53 p., 36 fig.*

*Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1943. Sér. A. 429. N° 453.*

**CHAMINADE (Raymond). —**

Les formes du Phosphore dans le sol. Nature et rôle des complexes phospho-humiques. — *Paris, Dunod, 1944. In-4°, 53 p., 36 fig.*

*Th. Sc. Doct. Univ. Paris. 1943. Sér. A. 429. N° 453.*



*A la mémoire  
de mon père.*



# LES FORMES DU PHOSPHORE DANS LE SOL

## NATURE ET ROLE DES COMPLEXES PHOSPHO-HUMIQUES

PAR

**Raymond CHAMINADE,**

Ingénieur agronome, Professeur à l'Ecole nationale d'Horticulture,  
Directeur de la Station de Recherches horticoles.

---

|                                                                                             | Pages |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Introduction</b> .....                                                                   | 2     |
| <b>Le phosphore minéral des sols</b> .....                                                  | 3     |
| Phosphates métalliques. — Combinaisons d'adsorption avec l'argile.                          |       |
| <b>Le phosphore organique</b> .....                                                         | 4     |
| <b>Les complexes phospho-humiques</b> .....                                                 | 5     |
| <i>Techniques. Méthodes analytiques.</i>                                                    |       |
| Dosage de l'acide phosphorique.                                                             |       |
| Dosage de l'humus.                                                                          |       |
| <b>Mise en évidence de l'existence dans le sol de complexes phospho-humiques</b> .....      | 8     |
| <i>Action sur le sol des sels d'ammonium neutres.</i>                                       |       |
| 1° Action des sels d'ammonium sur les matières humiques ;                                   |       |
| 2° Action directe des sels d'ammonium sur les phosphates minéraux du sol ;                  |       |
| 3° Extraction simultanée de l'humus et de l'acide phosphorique. Complexes phospho-humiques. |       |
| <b>Propriétés des complexes phospho-humiques</b> .....                                      | 14    |
| Influence de l'acidité.                                                                     |       |
| Constitution des complexes phospho-humiques.                                                |       |
| <b>La dynamique des complexes phospho-humiques dans les sols</b> ...                        | 18    |
| I. Intervention de l'humus dans la fixation de l'acide phosphorique.                        |       |
| II. Variations de la teneur en acide phosphorique des complexes phospho-humiques.           |       |
| A) Enrichissement des complexes en $P^2O^5$ ;                                               |       |
| B) Appauvrissement des complexes en $P^2O^5$ .                                              |       |
| <b>Rôle des complexes phospho-humiques dans les sols</b> .....                              | 25    |
| I. Assimilabilité de l'acide phosphorique sous forme phospho-humique.                       |       |

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II. Titre en acide phosphorique des solutions du sol ;                             |    |
| III. Complexes phospho-humiques et rétrogradation de l'acide phosphorique.         |    |
| <b>Acide phosphorique et fumier</b> .....                                          | 36 |
| <b>Les complexes phospho-humiques, source de phosphore pour les végétaux</b> ..... | 39 |
| Technique des essais en vases de végétation.                                       |    |
| Résultats obtenus.                                                                 |    |
| Discussion des résultats                                                           |    |
| <b>Résumé et conclusions</b> .....                                                 | 51 |

## INTRODUCTION

En raison de l'importance du phosphore dans la nutrition des végétaux, les agronomes ont recherché et dosé cet élément dans le sol.

Les premières méthodes analytiques proposées pour l'extraction du phosphore consistaient en l'attaque du sol par des réactifs très énergiques ; le sol était soumis à l'action de l'acide nitrique concentré et chaud pendant plusieurs heures.

Un tel mode d'attaque dissolvait dans tous les sols des quantités importantes de phosphore, quantités qui se révélaient presque toujours très supérieures aux besoins des plantes. Par ailleurs l'expérience montrait qu'un grand nombre de sols présentaient des excédents de rendements par apport d'engrais phosphatés : aucune corrélation ne pouvait être mise en évidence entre les doses d'acide phosphorique ainsi solubilisées par l'acide nitrique concentré et la réaction des sols aux engrais phosphatés.

La méthode analytique était donc défectueuse ; elle dissolvait dans le sol des formes de phosphore inassimilables par les végétaux ; aucun résultat pratique ne pouvait être obtenu par une telle méthode.

Devant cet insuccès, les agronomes se sont efforcés de rechercher des réactifs d'attaque des sols moins énergiques que l'acide nitrique concentré et ne dissolvant que la fraction la plus soluble de l'acide phosphorique, fraction que l'on pouvait supposer être plus facilement assimilable par les végétaux.

De très nombreuses méthodes ont été proposées dans ce but (1).

Parmi les plus courantes, citons notamment : la méthode Schlesing de Sigmond (28) qui utilise comme réactif d'attaque l'acide nitrique à 0,5 %, la méthode Dyer (14) ayant recours à l'acide citrique à 1 %, la méthode de Truog dans laquelle le sol est traité par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  0,002 N tamponné à pH 3 par  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2$ .

Aucune ne peut être considérée comme susceptible de généralisation ; la valeur de ces méthodes, en effet, vient non pas de ce qu'elles permettent de doser telle ou telle forme définie de l'acide phosphorique, mais de ce que leurs résultats présentent un degré de corrélation plus ou moins élevé avec l'expérimentation culturale.

De telles méthodes analytiques ont rendu d'importants services dans les problèmes de fertilisation ; elles ne nous ont cependant fait faire que peu de progrès dans la connaissance du milieu « sol ». Le pro-

(1) Voir A. DEMOLON. *La Dynamique du Sol*, 2<sup>e</sup> édition, p. 371.

blème de la nutrition phosphatée des plantes dans le sol ne pourra se trouver résolu dans la généralité que lorsqu'on connaîtra de façon précise les formes sous lesquelles le phosphore se rencontre dans les sols. Envisagée sous cet angle la question dépasse largement le cadre d'une technique analytique.

Nous passerons sommairement en revue les principaux travaux qui se sont proposé l'étude des formes du phosphore dans le sol, puis nous exposerons nos résultats relatifs à l'existence et au rôle dans le sol de combinaisons d'adsorption entre acide phosphorique et humus.

## LE PHOSPHORE MINÉRAL DES SOLS

*Phosphates métalliques.* — Les sols renferment des ions métalliques susceptibles de fixer l'acide phosphorique sous des formes plus ou moins insolubles.

R.-A. Fischer et R.-P. Thomas (17), recherchant la vitesse de solubilisation des phosphates du sol par deux solutions acides, concluent à l'existence dans le sol de trois groupes de composés phosphatés :

1° Les phosphates de Ca, Mg, Mn amorphes ou cristallisés et finement divisés ;

2° Les phosphates amorphes de Fe et Al ;

3° Les composés phosphorés fixés par adsorption sur les hydroxydes de Fe et Al et l'apatite.

Ce sont surtout les phosphates de calcium, de fer et d'aluminium que l'on rencontre dans les sols. Le phosphate calcique est insoluble sous forme tricalcique, peu soluble sous forme bicalcique, et soluble, sous forme monocalcique. Les phosphates de Fe et Al sont insolubles.

La proportion de ces différents phosphates dépend du pH du sol et de la proportion des différents cations métalliques. [Torbjorn Gaarder (36)]

Aux pH élevés ce sont surtout les phosphates calciques qui prennent naissance ; en milieu acide, au contraire, l'acide phosphorique passe sous forme de phosphates de fer et d'aluminium. Ainsi s'explique que l'acidification du sol provoque une dépression de la solubilité de l'acide phosphorique.

Dans la détermination de l'acide phosphorique dit « assimilable » les réactifs d'extraction aboutissent en général à la séparation des formes les plus solubles de l'acide phosphorique, notamment des phosphates calciques et laissent inattaqués les phosphates de fer et d'aluminium.

C'est le cas des méthodes Dyer (14), Schloësing de Sigmond (28), Truog (37).

Toutefois il ne faut pas vouloir lier trop étroitement le phénomène physiologique de l'assimilabilité au phénomène physico-chimique de la solubilité. D'après W.-B. Eller et H.-H. Hill (16) les plantes pourraient utiliser aussi bien les phosphates de Fe et d'Al que les phosphates calciques.

C.-L. Wrenshall et R.-R. Mc Kiblin (40) ont montré que l'exportation de P par les plantes se révèle beaucoup plus élevée que la diminution de la teneur du sol en phosphore facilement soluble.

*Combinaisons d'adsorption avec l'argile.* — L'argile des sols peut contracter avec l'acide phosphorique des combinaisons d'adsorption. Ce fait est lié au caractère amphotérique de l'argile ; celle-ci porte sur ses micelles des charges positives et négatives représentées par les ions H et OH. La fixation de l'acide phosphorique sur la micelle se fait par échange avec les ions (OH).

A. Demolon et E. Bastisse (10) ont montré qu'un certain nombre d'anions autres que  $\text{PO}_4$  ( $\text{SiO}_2$ , citrique, oxalique) étaient également susceptibles d'être fixés par l'argile.

L'énergie de fixation de l'ion  $\text{PO}_4$  par l'argile dépend du pH du milieu. Elle est d'autant plus élevée que le pH est plus bas.

A. Demolon et G. Barbier (9) ont étudié l'influence des cations métalliques échangeables sur la fixation de l'acide phosphorique par l'argile. Ils ont montré que l'ion calcium favorisait cette fixation ; une argile calcique fixe une quantité plus élevée d'acide phosphorique qu'une argile potassique.

D'après les mêmes auteurs l'oxyde de fer lié aux colloïdes argileux contribue également à la fixation de l'acide phosphorique en donnant naissance à des complexes ferriques d'autant plus stables que le milieu est plus acide.

La constitution chimique des colloïdes minéraux intervient dans la fixation de l'acide phosphorique. G.-D. Scarseth et J.-W. Tidmore (26) ont montré que la capacité de fixation des colloïdes vis-à-vis de  $\text{P}_2\text{O}_5$  variait en raison inverse du rapport  $\frac{\text{Si O}_2}{\text{sesquioxydes}}$ .

## LE PHOSPHORE ORGANIQUE DES SOLS

La présence de phosphore inclus dans les composés organiques du sol a depuis longtemps retenu l'attention des agronomes.

Ce phosphore provient des matières organiques d'origine animale, végétale ou microbienne présentes dans le sol.

A vrai dire la distinction entre phosphore minéral et phosphore organique n'est pas aussi absolue que pour certains autres éléments, l'azote par exemple. Le phosphore des composés organiques se rencontre toujours, en effet, à l'état d'esters de l'acide phosphorique desquels l'hydrolyse libère le phosphore sous forme minérale.

Schreiner (31) a cherché à caractériser dans le sol la présence de composés phospho-organiques définis. Les lécithines n'ont pu être trouvées qu'à l'état de traces. La phytine, bien que présente en quantité importante chez les végétaux, n'a pu être isolée du sol.

Le seul composé caractérisé en quantité non négligeable a été l'acide nucléique.

D'après C.-L. Wrenshall, W.-J. Dyer et G.-R. Smith (39), les composés phosphorés organiques du sol présentent certaines similitudes avec l'acide nucléique, mais en même temps des différences telles qu'on ne peut les identifier à ce corps. Ils sont en particulier beaucoup plus résistants à l'hydrolyse acide ou alcaline.

La conclusion de nombreux auteurs relative à la présence d'une proportion importante de phosphore dans le sol sous forme organique se heurte donc à une première objection d'après laquelle ce phosphore ne peut être apparenté à aucune espèce chimique définie. D'autre part

les techniques de séparation du phosphore organique ou considéré comme tel apparaissent très conventionnelles.

La méthode la plus généralement proposée consiste en un traitement du sol par une solution alcaline.

R.-S. Potter et T.-H. Benton (25) traitent le sol par  $\text{ClH}$  à 1 p. cent puis, après lavage à l'eau par  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 2 p. cent. Des méthodes semblables ont été utilisées par d'autres auteurs (C.-J. Schollenberger (30), J.-T. Auten (1). R. Williams (38), traite directement le sol par une solution de soude.

D'après cet auteur l'action de la solution alcaline permet de classer le phosphore du sol en trois catégories. Seraient solubles directement dans la soude : P des sesquioxides, P organique, P fixé par les colloïdes argileux, les phosphates calciques amorphes ainsi que les composés phosphatés solubles dans l'eau.

Parmi les composés phosphatés insolubles dans la solution sodique, on rencontrerait les corps analogues à l'apatite. Enfin l'auteur n'a pu établir dans quelle classe se trouvaient les composés phosphorés inclus dans le réseau cristallin des argiles ainsi que les phosphates de Ti.

La technique proposée par S.-R. Dickman et E.-E. de Turk (11) repose sur un principe différent; les auteurs attaquent le sol par  $\text{SO}_4\text{H}_2 0,2\text{N}$  directement ou après destruction de la matière organique par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La différence entre les quantités de phosphore solubilisées par ces deux traitements représente, d'après les auteurs, le phosphore organique. Odynsky (24) considère comme organique la différence entre les quantités de phosphore extraites par  $\text{SO}_4\text{H}_2 2\text{N}$  avant et après calcination du sol.

Dean (6) traite le sol par  $\text{NaOH} 0,25\text{N}$  à chaud et dose colorimétriquement le phosphore de l'extrait sodique après décoloration par le kieselguhr ou oxydation par l'eau de Brome. La différence entre les deux dosages qui représente en moyenne 60 p. cent de la totalité du P extrait est constituée, d'après l'auteur, par le phosphore organique.

Toutes ces méthodes ne peuvent permettre de conclure avec certitude à la présence dans le sol de composés phosphorés organiques. On peut par ailleurs s'étonner de ce que les composés phospho-organiques qui sont des esters de l'acide phosphorique subsistent longtemps dans le sol et s'y accumulent; ces composés sont en effet peu résistants à l'hydrolyse.

Plus vraisemblable apparaît dès maintenant la conclusion de J.-T. Auten (2), d'après lequel le phosphore organique ajouté aux sols est probablement hydrolysé; le P inorganique provenant de l'hydrolyse est adsorbé par un composé amphotère organique.

## LES COMPLEXES PHOSPHO-HUMIQUES

La liaison entre acide phosphorique et humus paraît avoir été pressentie depuis longtemps par un certain nombre de chercheurs (Deherain et Kayser [7], Stoklasa [33], Dyer [15]).

Gortner et Shaw (18) supposent que l'acide phosphorique de l'humus se trouve probablement sous forme inorganique. Ch. Brioux (5) étudiant l'état de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans les sols sableux humifères conclut que dans deux sols de ce type 30 et 45 p. cent de l'acide phosphorique sont

liés à la matière noire. K. Mack (21) signale la possibilité de combinaison entre les acides humiques et les phosphates.

D'après Grégoire (19) la masse absorbante fixant  $P_2O_5$  dans les sols serait un humate calcique de même nature pour tous les sols. Cet auteur suppose que  $P_2O_5$  actif des sols se trouve sous forme de combinaisons d'adsorption du phosphate calcique avec une substance organique.

Les travaux de Dumont (13) ont abouti à la conclusion qu'il était possible de faire la synthèse de composés mixtes phospho-humiques. Dumont donna à ces composés le nom d'humophosphates.

Les conclusions de Dumont étaient basées sur l'expérience suivante : lorsqu'on précipite une solution d'humate alcalin par un phosphate monocalcique le précipité d'humate calcique obtenu renferme une proportion élevée d'acide phosphorique (près de 10 p. cent).

Balanesco (3) n'a pu confirmer les conclusions de Dumont. En opérant dans les conditions décrites par celui-ci il ne retrouvait dans l'humate calcique précipité que la quantité d'acide phosphorique qu'il renfermait initialement.

Nos conclusions sur ce point sont conformes à celles de Balanesco. En précipitant l'humate calcique **dans des conditions de réaction telles que l'acide phosphorique ne puisse précipiter sous forme bicalcique**, le précipité obtenu ne renferme qu'une quantité très faible d'acide phosphorique.

Quoi qu'il en soit, les travaux de Dumont, même en admettant qu'ils aient montré la possibilité de synthèse *in vitro* des humophosphates, n'ont conclu que de façon très indirecte à la présence de tels composés dans les sols.

Nous nous proposons d'établir expérimentalement qu'il existe dans les sols des combinaisons d'adsorption entre l'acide phosphorique et l'humus. Nous verrons la nature de ces combinaisons et les rôles multiples qu'elles jouent dans les sols.

### Techniques. Méthodes analytiques.

*Dosage de l'acide phosphorique.* — Lorsque la quantité d'acide phosphorique à doser était supérieure à 0 mg 5, nous avons eu recours à la méthode de précipitation à l'état de phosphomolybdate d'ammonium et titrage alcalimétrique du précipité en présence de formol. Il est commode pour ce dosage d'utiliser les microfiltres décrits par Maume, Dulac et Bouat (22).

Le lavage des précipités dans ces microfiltres est très rapide. La rondelle de papier filtre portant le précipité est placée dans un Erlenmeyer en présence de formol et d'un excès de NaOH N/20. Le titrage en retour a lieu par  $SO_4H_2$  N/10 suivant la méthode classique.

Les faibles quantités d'acide phosphorique ont été dosées par céruleo-molybdimétrie d'après la méthode décrite par Zinzadze (41).

*Dosage de l'humus.* — Deux méthodes ont été utilisées pour le dosage des matières humiques : l'oxydation permanganique et la méthode colorimétrique. L'étalonnage de la méthode au permanganate a été réalisé de la façon suivante :

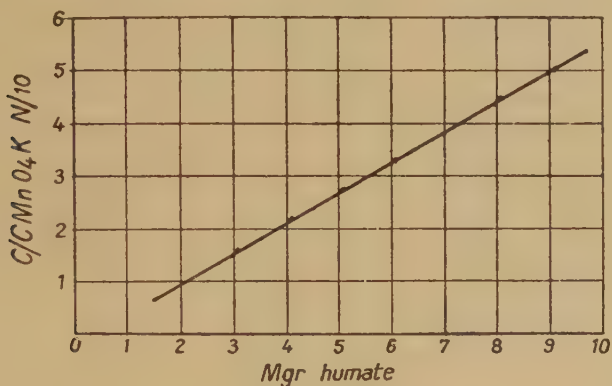
Un échantillon de 500 g de sol a été lavé par 2 l de solution nor-

male de carbonate d'ammonium (sesqui-carbonate d'ammonium qualité R. P.). L'échantillon lavé ensuite à l'eau a laissé passer en solution de l'humate d'ammonium renfermant un excès de carbonate d'ammonium. On a évaporé à sec au bain-marie en atmosphère de  $\text{CO}_2$  la solution d'humate d'ammonium.

Par suite de la volatilisation à  $100^\circ$  du carbonate d'ammonium, l'extrait sec obtenu était constitué par un humate d'ammonium pur; repris par l'eau distillée, celui-ci a donné après filtration une solution témoin qui a été utilisée pour l'étalonnage de la méthode au permanganate.

1  $\text{cm}^3$  de la solution témoin renfermait 1 mg 012 d'humate d'ammonium.

Le dosage au permanganate a été effectué suivant la méthode habituelle; des volumes variables de la solution témoin, amenés à



GRAPHIQUE I

Dosage de l'humus par le permanganate.

10  $\text{cm}^3$  ont été additionnés de 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{MnO}_4\text{KN}/10$  et portés à l'ébullition. Celle-ci a été maintenue exactement 10 min. Le liquide a été ensuite additionné de 10  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  au  $1/5$  et de 20  $\text{cm}^3$  d'acide oxalique N/10. L'acide oxalique en excès a été titré au permanganate N/10.

La courbe ci-jointe a été ainsi établie et utilisée pour les dosages (graphique I).

Il est à peine besoin de souligner que lorsqu'on a recours à cette méthode, la solution à analyser ne doit renfermer aucune substance autre que l'humate, susceptible d'agir sur le permanganate. En particulier, ce mode de dosage ne sera pas applicable pour les solutions d'humate renfermant du chlorure d'ammonium. Le sulfate d'ammonium, par contre, ne présente aucun inconvénient dans l'emploi de cette méthode.

Lorsque le dosage au permanganate n'était pas praticable, nous avons eu recours à la méthode colorimétrique. Les solutions témoins utilisées dans ce cas étaient étalonnées par titrage au permanganate.

### Mise en évidence de l'existence dans le sol de complexes phospho-humiques.

*Action sur le sol des sels d'ammonium neutres.* — Lorsqu'on fait agir sur un sol une solution d'un sel d'ammonium, il y a échange entre les cations Ca fixés par le complexe absorbant du sol et les cations  $\text{NH}_4^+$ . La réaction peut se schématiser de la façon suivante :

Complexe  $\text{Ca} + 2\text{ClNH}_4^+ \rightarrow$  Complexe  $\text{NH}_4^+ + \text{CaCl}_2$ . L'action des sels ammoniacaux sur le sol est complexe. Il importe de l'analyser avec quelque détail.

1<sup>o</sup> *Action des sels d'ammonium sur les matières humiques.* — Dans l'échange entre les cations Ca fixés par le complexe absorbant et les cations  $\text{NH}_4^+$  de la solution, interviennent non seulement les colloïdes argileux mais également les colloïdes humiques. Ces derniers passant à l'état d'humate d'ammonium sont solubilisés.

*L'expérience montre que le passage d'humate d'ammonium en solution ne peut avoir lieu que lorsque la concentration du sel d'ammonium s'abaisse au-dessous d'une certaine valeur.*

Ainsi le lessivage sur filtre d'un échantillon de sol humifère par une solution normale de chlorure d'ammonium donne indéfiniment un filtrat pratiquement dépourvu de matières humiques.

Au contraire, si l'on fait suivre le lavage au chlorure d'ammonium par un lavage à l'eau, le filtrat se colore fortement avant élimination complète de chlorure d'ammonium. On obtient le même résultat en continuant le lavage d'un sol déjà traité par du chlorure d'ammonium normal, par le même sel en solution N/50.

La raison de ce phénomène n'apparaît pas de façon immédiate. Le chlorure d'ammonium n'a, en effet, par lui-même aucune action floculante sur l'humate d'ammonium. On pourrait être tenté de supposer que c'est le chlorure de calcium prenant naissance par échange entre les ions  $\text{NH}_4^+$  de la solution et les ions Ca du sol qui s'oppose au passage en solution de l'humate d'ammonium.

Cette hypothèse est insuffisante, car lorsque le lavage au chlorure d'ammonium normal est poussé jusqu'à élimination totale de calcium, il n'y a pas pour cela solubilisation d'humate d'ammonium.

L'explication de ce fait doit être recherchée dans la liaison qui existe dans les sols entre colloïdes argileux et humiques. La dissociation du complexe argilo-humique avec séparation de l'humus ne peut être réalisée tant que les colloïdes argileux sont maintenus floculés par le chlorure d'ammonium normal. Lorsque la concentration de ce dernier baisse de façon suffisante pour permettre un début de peptisation de l'argile, la séparation de l'humus devient possible.

Nous avons confirmé ces faits par les essais suivants :

Un échantillon de 10 g de sol a été lavé sur filtre par 16 fractions de 100 cc de chlorure d'ammonium en solution normale. Les seize filtrats ne renfermaient que des traces non dosables d'humate.

Le dix-septième lavage effectué par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  N/50 renfermait pour 100 cm<sup>3</sup> 0 g 027 d'humate d'ammonium communiquant au filtrat une forte coloration brune.

Des échantillons de 50 g de six sols d'origines différentes ont été placés sur Büchner et soumis à des lavages alternatifs avec une solu-

tion normale de sulfate d'ammonium et avec de l'eau pure. On faisait passer alternativement deux fois 50 cm<sup>3</sup> de solution de sulfate d'ammonium et deux fois 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Les courbes ci-après montrent la teneur en humate d'ammonium des liquides filtrés (graphiques III à VIII).

Il est donc bien établi que le traitement d'un sol par un sel neutre d'ammonium permet le passage d'une partie de l'humus du sol à l'état d'humate d'ammonium et que ce dernier passe en solution lorsque la concentration du milieu en sel d'ammonium s'abaisse au-dessous d'une certaine valeur.

Le mode opératoire auquel nous avons eu recours pour l'extraction de l'humate d'ammonium par cette méthode est le suivant :

Un échantillon de 50 g de sol séché et tamisé est placé sur Büchner de 7 cm. On verse sur l'échantillon 50 cm<sup>3</sup> d'une solution normale de chlorure ou de sulfate d'ammonium (1). La filtration est accélérée par un léger vide. Le temps de passage des 50 cm<sup>3</sup> est de l'ordre de 5 min. On refait un second lavage dans les mêmes conditions par une nouvelle fraction de 50 cm<sup>3</sup>. Les liquides de lavage sont recueillis séparément.

Le troisième lavage est effectué par 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Les premières fractions du liquide passent incolores, puis une coloration brune apparaît, indiquant le passage en solution d'humate d'ammonium.

On fait un quatrième lavage à l'eau. Le vide est poussé dans la mesure où la filtration se ralentit par suite de la dispersion des colloïdes du sol.

Les cinquième et sixième lavages ont de nouveau recours à la solution normale, puis le septième et le huitième à l'eau et ainsi de suite.

Les filtrats recueillis séparément présentent des teneurs très variables en humus. Ceux correspondant aux solutions normales sont incolores ou peu colorés ; les autres présentent une teinte d'autant plus accentuée que le sol est plus riche en humus.

Il ne s'agit pas là, bien entendu, d'une extraction quantitative de la totalité de la matière humique du sol ; mais cette méthode permet d'obtenir, sans modification de constitution, des échantillons de cette matière humique.

Un tel mode d'extraction des composés humiques du sol, n'ayant recours qu'à des solutions neutres, présente le grand intérêt d'éviter tout traitement du sol par des réactifs énergiques. La décalcification préalable du sol par une solution acide suivie du traitement par une solution alcaline aboutit à l'obtention d'une matière humique, dont la constitution diffère très notablement de celle qui se trouvait initialement dans le sol.

D'autre part, le traitement direct, par des solutions alcalines d'un sol non décalcifié n'aboutit qu'à un rendement à peu près nul et se heurte d'ailleurs à des objections de même ordre.

*2° Action directe des sels d'ammonium sur les phosphates minéraux du sol.* — Avant d'aborder la question des complexes phospho-humiques, il importe d'établir de façon aussi précise que possible quelle peut être l'action des sels d'ammonium sur les composés phosphatés minéraux des sols et plus spécialement sur les phosphates calciques.

Lorsqu'on met au contact d'un phosphate calcique peu soluble

(1) Des résultats analogues sont obtenus avec les sels de sodium et de potassium.

un sel ammoniacal, la solubilité de l'acide phosphorique s'accroît notablement par passage d'une petite quantité de celui-ci sous forme de phosphate d'ammonium. La quantité solubilisée croît, d'une manière générale, avec la concentration de la solution.

Des échantillons de 1 g de phosphate bicalcique ont été mis en suspension dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau ou de solutions de sels ammoniacaux. Après 4 jours de contact avec agitation intermittente, la quantité de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> solubilisée a été dosée. Voici les résultats obtenus :

Mg P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> :

|                                                                    |      |       |
|--------------------------------------------------------------------|------|-------|
| Eau distillée bouillie.....                                        |      | 11,6  |
| Solutions de SO <sup>4</sup> (NH <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> ..... | N/10 | 19,8  |
|                                                                    | N/5  | 25,6  |
|                                                                    | N/2  | 34,8  |
| ClNH <sub>4</sub> .....                                            | N/10 | 16,7  |
|                                                                    | N/5  | 19,0  |
|                                                                    | N/2  | 24,7  |
| COO NH <sup>4</sup> ) <sub>2</sub> .....                           | N/10 | 123,0 |
|                                                                    | N/5  | 134,4 |
|                                                                    | N/2  | 99,1  |

Pour étudier le même phénomène, des échantillons de 10 g de sable pur et de sol ont été additionnés de 10 mg. P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> sous forme de phosphate bicalcique et lavés sur filtre par des fractions successives de 100 cc de Cl NH<sup>4</sup> en solution normale.

D'autre part un échantillon de même sol, non enrichi en phosphate bicalcique, a été lavé de la même façon. Les quantités de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> solubilisées dosées par ceruléo-molybdimétrie, ont été reportées sur les graphiques II (Lavages 1 à 19 pour sol et sable enrichis en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> ; 1 à 16 pour sol naturel).

On voit que les phosphates minéraux préexistant dans le sol ou ajoutés à celui-ci sont directement solubilisés par action des sels ammoniacaux en solution normale. Il faut ajouter que, dans l'expérience reportée précédemment la matière humique du sol n'est, en aucun cas, passée en solution.

3° *Extraction simultanée de l'humus et de l'acide phosphorique. Complexes phospho-humiques.* — Lorsqu'on traite le sol par un sel d'ammonium dans des conditions telles que l'humate d'ammonium passe en solution, le liquide filtré renferme simultanément de l'humate d'ammonium et de l'acide phosphorique.

Nous allons montrer que ce dernier ne provient qu'en très petite quantité de l'action directe du sel ammoniacal sur les phosphates minéraux du sol, et qu'il se trouve inclus pour le reste dans des complexes phospho-humiques.

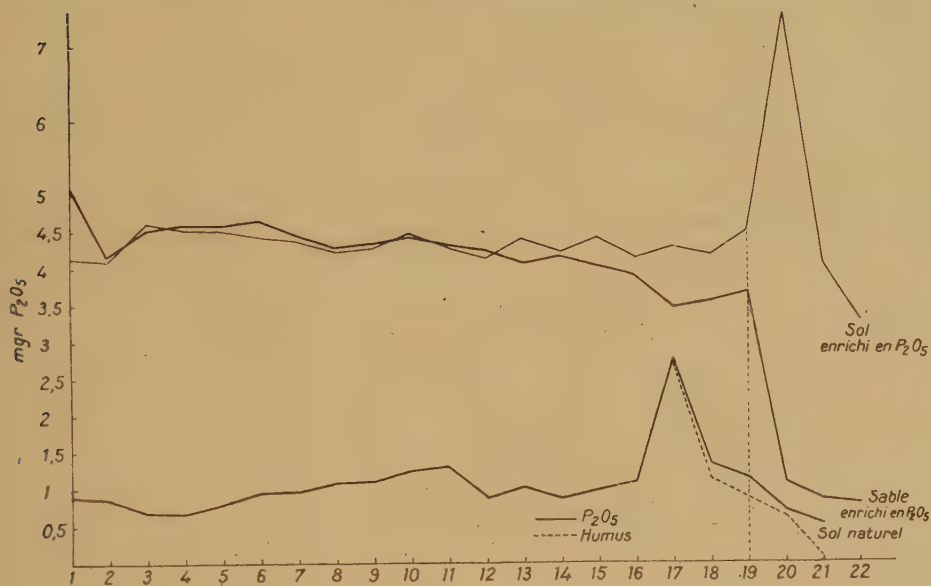
Dans l'essai décrit précédemment, l'échantillon de 10 g de sable additionné de phosphate bicalcique après avoir été lavé 19 fois par 100 cm<sup>3</sup> de chlorure d'ammonium normal, a été traité sur filtre, dans les mêmes conditions, par du chlorure d'ammonium N/50. La quantité d'acide phosphorique solubilisée est immédiatement tombée de 3 mg 65 pour 100 cm<sup>3</sup> à 1 mg 1.

Au contraire, lorsque le même essai était fait sur sol, le lavage par Cl NH<sup>4</sup> N/50, suivant les 19 lavages par ClNH<sub>4</sub>, N, se traduisait simultanément par l'apparition d'humus en solution et l'augmentation

de la quantité de  $P_2O_5$  dissout (4 mg 5 pour le 19<sup>e</sup> lavage, 7 mg 4 pour le 20<sup>e</sup>) (graphiques II).

On constate le même fait dans le lavage direct du sol non additionné de phosphate. Le graphique montre qu'au 17<sup>e</sup> lavage, correspondant à l'emploi d'une solution de chlorure d'ammonium N/50, la teneur en  $P_2O_5$  du liquide filtré s'accroît d'une façon extrêmement nette (2 mg 75 au lieu de 1 mg 11) en même temps que l'humus passe en solution.

Les essais, sur sable d'une part, sur sol d'autre part, ne diffèrent que par la présence dans le sol de composés humiques passant en



GRAPHIQUE II

Solubilisation de l'acide phosphorique par le chlorure d'ammonium sur sol naturel, sol et sable enrichis en  $P_2O_5$ .

solution lors de la diminution de concentration du chlorure d'ammonium.

L'augmentation, dans ces cas, de la teneur du filtrat en  $P_2O_5$ , qui s'oppose à la diminution constatée lorsque le sable pur subit le même traitement, *ne peut donc avoir d'autre cause qu'une liaison phospho-humique ; l'acide phosphorique se trouvant lié à l'humus est solubilisé en même temps que celui-ci.*

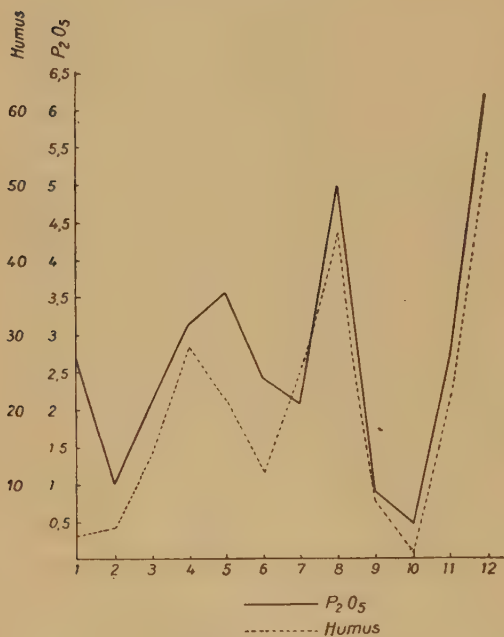
Nous avons d'ailleurs établi pour six sols, d'origines différentes, ce parallélisme de l'extraction de l'acide phosphorique et de l'humus. La technique utilisée pour ces essais était la suivante :

Des échantillons de 50 g de sol étaient lavés sur Büchner successivement par deux fois 50 cm<sup>3</sup> de solution normale de sulfate d'ammonium et deux fois 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Douze lavages étaient ainsi effectués. Les solutions obtenues avaient des teneurs très variables en humus. On a dosé simultanément dans chaque filtrat l'humus et l'acide phospho-

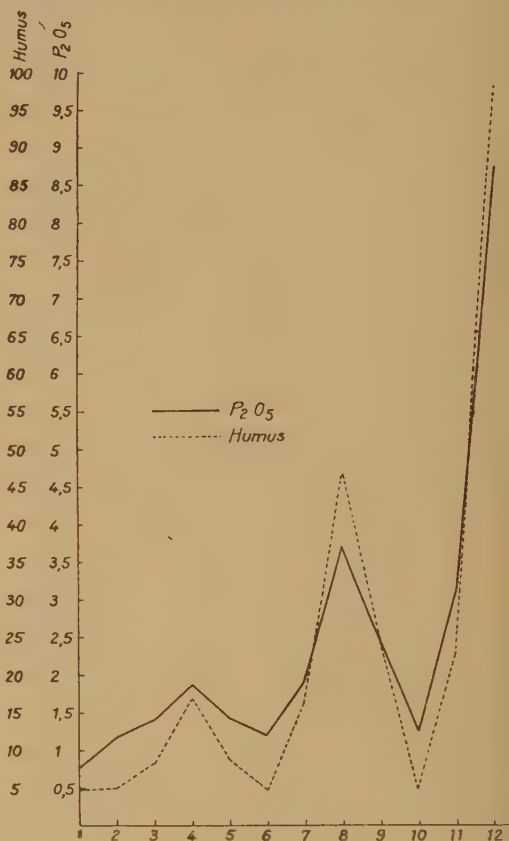
rique. Les six graphiques ci-dessous montrent les résultats obtenus (graphiques III à VIII).

Il ressort très nettement de ces graphiques que l'extraction de l'humus et celle de l'acide phosphorique présentent un remarquable parallélisme. Ce parallélisme s'explique parfaitement par la présence, dans le sol, de complexes phospho-humiques.

Il ne faut pas, bien entendu, rechercher dans ces essais une relation quantitative précise entre humus et acide phosphorique. L'action des sels ammoniacaux sur le sol, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, n'est pas simple ; l'acide phosphori-



GRAPHIQUE III  
Sol horticole. Ecole nationale d'Horticulture. 4 ‰ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> assimilable. pH 7,1.



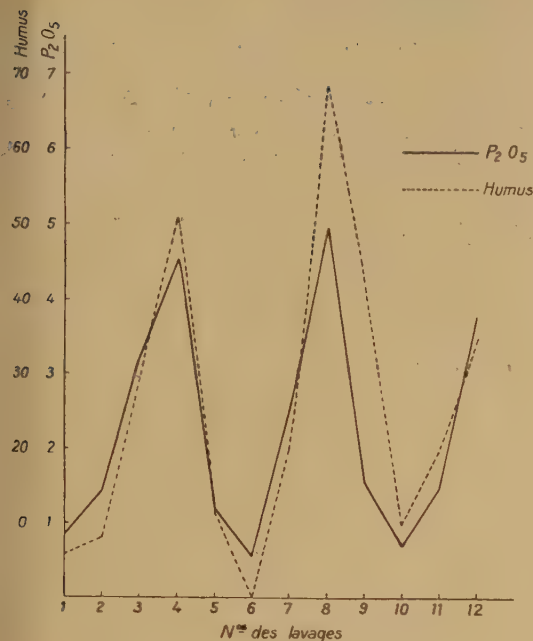
GRAPHIQUE IV  
Sous-sol horticole 20 à 30 cm. Ecole nationale d'Horticulture. 3,2 ‰ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> assimilable, pH 6,8.

que rencontré dans la solution n'est pas exclusivement sous forme phospho-humique.

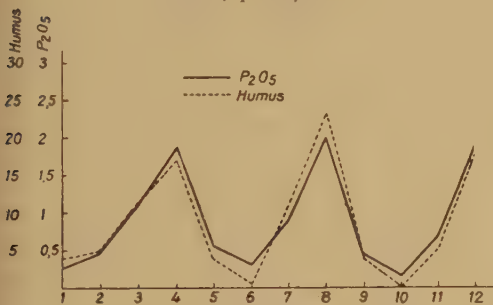
On comprend ainsi que le parallélisme d'ensemble tout à fait remarquable, que l'on constate entre les taux d'humus et d'acide phosphorique se trouve en défaut dans quelques cas particuliers.

Nous pouvons d'ailleurs apporter à l'appui de l'existence des complexes phospho-humiques d'autres arguments :

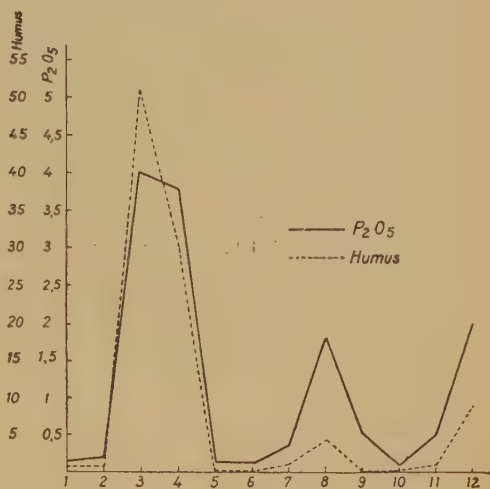
Lorsqu'on détruit partiellement ou totalement dans un sol la fraction humique, la solubilisation de l'acide phosphorique, à la suite du traitement du sol par les sels ammoniacaux, ne se produit plus de la même façon.



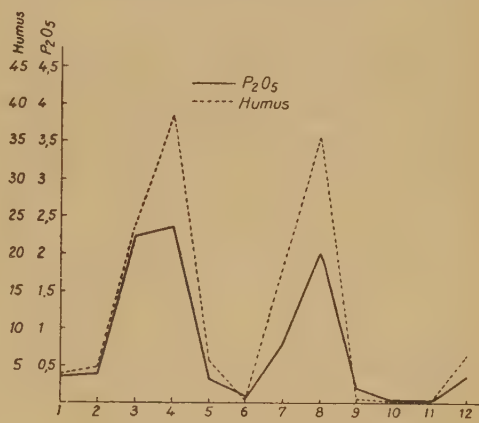
GRAPHIQUE V  
Sol horticole (Rouen) 1,73 ‰  $P_2O_5$  assimilable, pH 7,05.



GRAPHIQUE VII  
Sol argileux sur calcaire jurassique (Nancy), 0,53 ‰  $P_2O_5$  assimilable, pH 7,7.



GRAPHIQUE VI  
Sol de limon sur calcaire de Beauce (Blois), 0,85 ‰  $P_2O_5$  assimilable, pH 7,6.



GRAPHIQUE VIII  
Sol argilo-siliceux (Nantes), 0,62 ‰  $P_2O_5$  assimilable, pH 7,5.

Un échantillon de 50 g d'un sol humifère (sol de l'École nationale d'Horticulture renfermant 2 % d'humus) a été traité à chaud par 5 fois 50 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 25 volumes. Dans ces conditions la matière humique peut être considérée comme détruite. D'autre part un échantillon du même sol a été totalement privé de matière organique par calcination.

Ces deux échantillons, ainsi qu'un échantillon témoin, ont été ensuite lavés sur Büchner successivement par deux fois 50 cm<sup>3</sup> de sulfate d'ammonium normal et deux fois 50 cm<sup>3</sup> d'eau, suivant la technique décrite précédemment.

Les graphiques ci-dessous montrent de quelle façon s'est effectuée l'extraction de l'acide phosphorique dans ces trois cas (graphiques IX).

On voit que, dans le sol naturel, les lavages à l'eau, fortement

enrichis en matière humique, présentaient en même temps une teneur élevée en acide phosphorique.

Au contraire, dans les sols où la matière organique avait été détruite, les choses ne se passent pas de la même façon.

Pour le sol traité à  $H_2O_2$  la quantité d'acide phosphorique tombe rapidement à une valeur très faible et s'y maintient. Il en est de même pour le sol calciné ; les traitements à  $H_2O_2$  et la calcination ont détruit les complexes phospho-humiques par l'intermédiaire desquels le sel ammoniacal solubilisait l'acide phosphorique.

Les faits précédents ont été établis sur des sols non acides. Ils ne se vérifient plus dans le cas de sols dont le pH s'abaisse au-dessous de 5,5. Dans les sols acides, en effet, les complexes phospho-humiques ne peuvent pas se former. Nous reviendrons plus loin sur ce point important.

### Propriétés des complexes phospho-humiques.

*Influence de l'acidité.* — Sous l'influence d'une baisse de pH les complexes phospho-humiques se dissocient avec séparation de l'acide phosphorique du noyau humique. Nous avons précisé ce point par l'essai suivant :

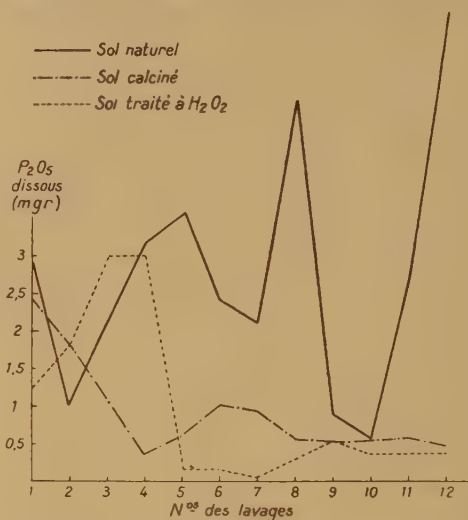
Une solution d'humate d'ammonium a été extraite d'un sol par simple lavage au chlorure d'ammonium normal suivi de lavage à l'eau.

Des fractions de 25 cm<sup>3</sup> correspondant à 113 mg 9 d'humate et 13 mg 11 de  $P_2O_5$  ont été précipitées par de l'acétate de calcium. Le pH des solutions, après addition d'acétate de calcium, a été porté à des valeurs variables par addition d'acide acétique ou d'eau de chaux. Le volume final a été amené à 50 cm<sup>3</sup>.

Sur le liquide filtré on a dosé l'acide phosphorique. Les résultats ont été les suivants :

| pH DU FILTRAT (1) | TENEUR EN $P_2O_5$ DU FILTRAT<br>rapportée à 100 cm <sup>3</sup> . |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 4,05              | 13                                                                 |
| 4,4               | 13,8                                                               |
| 4,85              | 11,8                                                               |
| 5,2               | 11,9                                                               |
| 5,63              | 11,4                                                               |
| 6,4               | 3,8                                                                |
| 7,07              | 2,8                                                                |
| 7,55              | 1,9                                                                |
| 8,1               | 1,0                                                                |

(1) Les pH ont été mesurés à l'électrode de verre.



GRAPHIQUE IX

Influence de la destruction de la matière organique sur l'extraction de l'acide phosphorique par le sulfate d'ammonium.

On voit qu'au dessous de pH 5,6 la presque totalité de  $P_2O_5$  passe en solution.

On conçoit, dans ces conditions, que la synthèse des humo-phosphates, telle qu'elle aurait lieu d'après les travaux de Dumont, en précipitant un humate d'ammonium par du phosphate monocalcique, n'est pas possible lorsque le pH du milieu s'abaisse au-dessous de 5,6. Dans cette zone de réaction, en effet, les complexes phospho-humiques sont dissociés.

D'autre part les expériences effectuées en milieu moins acide sont sans signification, car elles donnent lieu à une précipitation directe de l'acide phosphorique sous forme de phosphate bicalcique.

Par la même raison s'expliquent les résultats obtenus par Balanescu et autres auteurs qui n'ont pu mettre en évidence la fixation de  $P_2O_5$  par la matière humique en milieu acide.

Pour préciser à partir de quel pH la dissociation des complexes phospho-humiques avait lieu dans le sol lui-même, nous avons réalisé l'essai suivant :

Des échantillons de 50 g d'un sol humifère, renfermant 3,6 p. mille de  $P_2O_5$  soluble dans  $CH_3COOH$  à 2 p. cent (sol de l'Ecole nationale d'Horticulture) ont été lavés sur filtre par des solutions d'acétate d'ammonium N/5 additionnées de quantités variables d'acide acétique, de telle sorte que le pH des liquides de lavage s'échelonnait pour les dix échantillons de 4,6 à 7,05.

Après passage de 3 l de solution sur chaque échantillon, les sols ont été lavés à l'eau ; on en a ainsi extrait sans autre traitement une solution d'humate d'ammonium. Dans cette solution on a dosé simultanément l'humus et l'acide phosphorique. En même temps, l'acide phosphorique déplacé par le liquide de lavage a été déterminé. Les résultats obtenus ont été les suivants :

|         | pH des liquides<br>de lavage | $P_2O_5$ déplacé<br>(mg) | $P_2O_5$ de l'humate<br>(p. cent d'humate) |
|---------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| 1.....  | 4,6                          | 178,6                    | 3,1                                        |
| 2.....  | 4,95                         | 156,2                    | 3,2                                        |
| 3.....  | 5,25                         | 145,6                    | 4,2                                        |
| 4.....  | 5,5                          | 120,5                    | 9,1                                        |
| 5.....  | 5,8                          | 92,6                     | 10,7                                       |
| 6.....  | 6,0                          | 76,7                     | 14,3                                       |
| 7.....  | 6,25                         | 59,7                     | 17,3                                       |
| 8.....  | 6,4                          | 50,5                     | 20,9                                       |
| 9.....  | 7,0                          | 31,2                     | 20,7                                       |
| 10..... | 7,05                         | 27,3                     | 20,2                                       |

Si l'on considère que dans le sol en question la teneur de l'humus en  $P_2O_5$  était initialement de 10 p. cent, on s'aperçoit que cette teneur a été considérablement abaissée par les liquides de lavage de pH inférieur à 5,5.

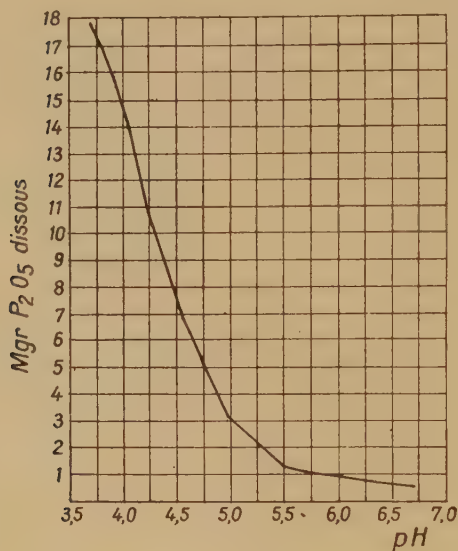
Nous retrouvons ici, sur le sol lui-même, une confirmation des résultats obtenus sur une solution phospho-humique extraite au sol. Les complexes phospho-humiques se dissocient avec séparation de  $P_2O_5$  au-dessous de pH 5,5.

Les résultats ci-dessus nous montrent également l'enrichissement en  $P_2O_5$  des complexes phospho-humiques par le lessivage du sol par des solutions d'acétate d'ammonium de  $pH \geq 6$ .

Ce fait s'explique de la façon suivante : les solutions d'acétate

dissolvent dans le sol de l'acide phosphorique sous forme de phosphates, en particulier de phosphates calciques. Cet acide phosphorique dissous est aussitôt fixé par les complexes phospho-humiques préexistant dans le sol et accroît leur teneur en  $P_2O_5$ .

La mise en suspension d'un sol renfermant des complexes phospho-humiques dans des solutions de pH décroissant, se traduit par le passage en solution de quantités d'acide phosphorique, qui s'élèvent brusquement lorsque le pH du liquide s'abaisse au-dessous de 5,5. Dans l'équilibre qui se produit entre la solution et le sol, l'humus n'intervient plus au-dessous du pH en question, et les quantités d'acide phosphorique incluses dans les complexes phospho-humiques passent dans la solution.



GRAPHIQUE X

Dissolution de l'acide phosphorique d'un sol par l'acétate de calcium normal en fonction du pH.

C'est ce que nous avons constaté en plaçant des échantillons de 10 g d'un sol humifère, riche en  $P_2O_5$ , en suspension dans 100 cm<sup>3</sup> de solutions normales d'acétate de calcium amenées à des pH divers par addition d'acide acétique ; après agitation le liquide était filtré, le pH du filtrat déterminé à l'électrode de verre et l'acide phosphorique dosé par la méthode Lorenz. Dans le graphique ci-contre (graphique X) nous avons exprimé la teneur en  $P_2O_5$  des filtrats en fonction de leur pH.

Par suite de l'action de l'acidité sur les complexes phosphohumiques, il faut s'attendre à ce que les sols à réaction acide ne renferment pas d'acide phosphorique sous forme phospho-humique.

Nous avons vérifié ce fait sur un ensemble de sols acides de Bretagne riches en humus (1). L'extraction de la matière humique de ces sols a été faite par lavages successifs à l'eau et au chlorure d'ammonium normal suivant la méthode habituelle ; toutefois, il a fallu apporter à cette technique une légère modification : les liquides de lavage fortement acidifiés après passage au travers du sol ne pouvaient dissoudre la matière humique.

Pour remédier à cet inconvénient, les solutions de chlorure d'ammonium étaient initialement alcalinisées par une quantité d'ammonium telle que, après passage sur le sol, leur réaction était voisine de la neutralité. L'extraction de la matière humique dans ces conditions s'effectuait très bien.

(1) Ces sols nous ont été fournis par M. AUBERT, chef de travaux au Centre national de Recherches agronomiques.

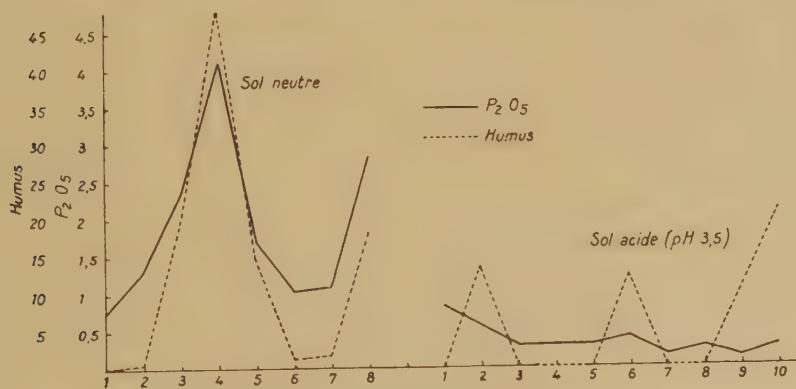
Les résultats obtenus ont été les suivants :

|                                                               | HUMUS | P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> |
|---------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------|
| Sol n° 7                                                      | 171,6 | 1,34                          |
| Podzolique humifère pH 3,85                                   | 416   | 4,13                          |
|                                                               | 69    | 0,56                          |
|                                                               | 36,8  | 0,39                          |
|                                                               | 34,2  | 0                             |
| Sol n° 8                                                      | 18,8  | non dosable                   |
| Sol d'humus brut sur alluvions pH 4,3                         | 14,1  | —                             |
|                                                               | 15,1  | —                             |
|                                                               | 63,5  | —                             |
| Sol n° 9                                                      | 34,2  | 1,11                          |
| Sol podzolique tourbeux sur grès armoricain pH 3,5            | 33,4  | 1                             |
|                                                               | 22    | 0,89                          |
|                                                               | 25,3  | 0,89                          |
|                                                               | 22,8  | 0,72                          |
| Sol n° 10                                                     | 19,3  | 0,4                           |
| Sol sablo-humifère légèrement podzologique sur granite pH 4,5 | 117,6 | 2,57                          |
|                                                               | 111,2 | 3,53                          |
|                                                               | 54,2  | 1,16                          |
|                                                               | 29,4  | 0,7                           |
|                                                               | 17    | 0,55                          |
| Sol n° 11                                                     | 22,6  | non dosable                   |
| Sol sablo-humifère sur granite pH 4,95                        | 67,9  | 1,62                          |
|                                                               | 20,4  | non dosable                   |
| Sol n° 12                                                     | 21    | non dosable                   |
| Sol humifère légèrement podzologique sur granulite pH 4,55    | 43,3  | 0,78                          |
|                                                               | 37,1  | 0,78                          |
|                                                               | 18,6  | 0,89                          |
| Sol n° 13                                                     | 20,9  | 0,56                          |
| Sol sablo-humifère sur granite pH 4,45                        | 14,6  | 0,56                          |
|                                                               | 72,1  | 0,78                          |
|                                                               | 0     | 0,78                          |

Dans tous ces sols acides, bien que les quantités d'humus solubilisées aient été parfois très élevées, les doses d'acide phosphorique extraites ont toujours été faibles. On n'observe pas, d'autre part, de parallélisme entre les quantités d'humus et d'acide phosphorique extraites.

Ces faits s'expliquent par l'absence dans ces sols, en raison de l'acidité du milieu, de complexes phospho-humiques.

On peut également extraire la matière humique d'un sol acide en



GRAPHIQUE XI

Actions comparées des sels ammoniacaux sur un sol neutre et un sol acide.

utilisant un sel ammoniacal d'un acide organique, notamment l'acétate d'ammonium.

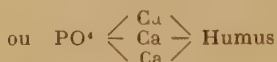
Dans ces conditions la solution ammoniacale n'a pas besoin d'être alcalinisée, l'acide acétique prenant naissance à la suite du passage de la solution sur le sol acide, n'empêchant pas la solubilisation de l'humus à l'état d'humate d'ammonium.

Nous avons traité comparativement par cette technique un sol neutre et un sol acide humifère. Les graphiques ci-après montrent les résultats obtenus (graphique XI).

Ces résultats confirment les précédents, à savoir que dans le sol neutre il y a parallélisme entre  $P_2O_5$  et humus. Dans le sol acide, au contraire, ce parallélisme n'a pas lieu. Les complexes phospho-humiques existent dans les sols neutres, mais non dans les sols acides.

*Constitution des complexes phospho-humiques.* — Il résulte des faits précédents qu'on peut émettre l'hypothèse que les complexes phospho-humiques présents dans les sols sont des combinaisons d'adsorption entre acide phosphorique et humus par l'intermédiaire des ions Ca.

Ces combinaisons auraient la forme suivante :



Le lessivage du sol à l'aide de sels ammoniacaux se traduit par l'échange entre les ions Ca et les ions  $NH^4$ . Il y aurait ainsi solubilisation simultanée de l'acide phosphorique et de l'humus. C'est ce que constate l'expérience. L'acidification du milieu provoque la dissociation de ces complexes et la séparation de l'acide phosphorique.

### La dynamique des complexes phospho-humiques dans les sols.

Ces combinaisons mixtes entre acide phosphorique et humus ne sont pas caractérisées par des proportions fixes de leurs deux constituants.

Les complexes phospho-humiques sont susceptibles de s'enrichir ou de s'appauvrir en acide phosphorique.

I. — *Intervention de l'humus dans la fixation de l'acide phosphorique.* — La rétention de l'acide phosphorique par les sols est un fait connu depuis longtemps. Dans le mécanisme de cette rétention interviennent plusieurs phénomènes d'ordres différents : précipitation chimique à l'état de phosphates calciques ou de sesquioxides, combinaisons d'adsorption avec l'argile, et, enfin, formation de complexes phospho-humiques.

Ce dernier mode de rétention a été controversé. Certains auteurs l'admettent (A. Grégoire [19]).

Nous avons établi par les deux faits expérimentaux suivants que les humates du sol jouent un rôle dans la fixation de l'acide phosphorique.

1° Il existe dans les sols de composés mixtes phospho-humiques ;

2° La destruction, dans les sols, des composés humiques diminue le pouvoir de rétention du sol vis-à-vis de l'acide phosphorique. Ce dernier fait a été établi de la façon suivante :

Un échantillon de 10 g d'un sol humifère a été traité cinq fois à chaud par 10 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 25 vol.

L'échantillon séché a été placé sur filtre et lavé par deux fractions de 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de PO<sup>4</sup>H (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup> renfermant 0 g 246, P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par litre, puis par huit fractions de 10 cm<sup>3</sup> de la même solution.

Parallèlement, 10 g de sol témoin avaient été lavés dans les mêmes conditions par la même solution de PO<sup>4</sup>H (NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>. Les filtrats ont été recueillis séparément et on y a dosé P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Voici les résultats obtenus.

|                              | SOL TÉMOIN | SOL TRAITÉ à H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> |
|------------------------------|------------|--------------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> filtrat..... | 2 mg 42    | 2,80                                       |
| 2 <sup>e</sup> — .....       | 3 mg 82    | 3,98                                       |
| 3 <sup>e</sup> — .....       | 2 mg 16    | 2,28                                       |
| 4 <sup>e</sup> — .....       | 2 mg 30    | 2,55                                       |
| 5 <sup>e</sup> — .....       | 2 mg 23    | 2,47                                       |
| 6 <sup>e</sup> — .....       | 1 mg 99    | 2,38                                       |
| 7 <sup>e</sup> — .....       | 2 mg 33    | 2,46                                       |
| 8 <sup>e</sup> — .....       | 2 mg 45    | 2,48                                       |
| 9 <sup>e</sup> — .....       | 2 mg 50    | 2,47                                       |
| 10 <sup>e</sup> — .....      | 2 mg 70    | 2,57                                       |

Dans le sol témoin, la fixation de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> a eu lieu jusqu'au huitième lavage. Elle s'est arrêtée dès le quatrième lavage dans le sol traité à H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

Les quantités fixées ont été les suivantes :

Sol témoin : quantité totale de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> des sept premiers lavages :  
90 cc × 0,246 = 22 mg 14 ;

|                                                         |          |         |
|---------------------------------------------------------|----------|---------|
| Quantité recueillie.....                                | 17 mg 25 | } 18,84 |
| Volume retenu par le sol : 6 cc 45 correspondant à..... | 1 mg 59  |         |
| Quantité fixée : 22,14 — 18,84 =.....                   | 3 mg 30  |         |

Sol traité par H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> :

|                                                                                                 |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Quantité totale de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> des trois premiers lavages : 50 × 0,246 =..... | 12,30   |
| Quantité recueillie.....                                                                        | 9 mg 06 |
| Volume retenu par le sol : 6 cm <sup>3</sup> 45 correspondant à.....                            | 1 mg 59 |
| Quantité fixée 12,30 — 10,65 =.....                                                             | 1,65    |

On voit ainsi que, dans le cas envisagé, la destruction de la matière humique par H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> a diminué de moitié, la quantité de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> retenue.

Nous avons constaté directement la fixation de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par l'humate calcique, par l'expérience suivante :

Une solution de 10 g de PO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>NH<sup>4</sup> a été portée à pH 7 par addition d'ammoniaque. Le volume de la solution a été ensuite amené à 1 l.

Cette solution renfermait 6 g 17 P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par litre. D'autre part, on a extrait d'un sol une solution d'humate d'ammonium par la méthode habituelle (lavage du sol à NH<sup>4</sup>Cl, N, puis lavage à l'eau).

L'humate d'ammonium a été précipité par  $\text{ClH N}/20$  centrifugé, puis lavé à plusieurs fois par  $\text{ClH N}/20$  pour le priver d'acide phosphorique. L'acide chlorhydrique a été éliminé par lavage à l'eau suivi de centrifugation jusqu'à obtention d'une suspension stable d'acide humique.

Cette suspension a été neutralisée à pH 7,0 par de l'eau de chaux, la neutralité étant vérifiée à l'électrode de verre. On a ainsi obtenu une suspension stable et neutre d'humate calcique, dépourvue d'acide phosphorique et dosant 2 g 65 d'humate par litre.

20  $\text{cm}^3$  de la solution neutre de phosphate ammonique ont été additionnés de 5  $\text{cm}^3$  d'une solution de  $\text{CaCl}_2 \text{ N}/2$  et de quantités variables de suspension d'humate calcique. Le volume final a été amené à 50  $\text{cm}^3$ .

L'addition de  $\text{CaCl}_2$  a provoqué la précipitation de phosphate calcique et la floculation de l'humate. Dans le liquide centrifugé et filtré on a dosé  $\text{P}^2\text{O}^5$  restant en solution.

Solution initiale : 2 g 47  $\text{P}^2\text{O}^5$

| Quantité d'humate<br>calcique (g par l) | $\text{P}^2\text{O}^5$ restant en solution<br>(g par l) | $\text{P}^2\text{O}^5$ insolubilisé<br>par l'humate |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 0                                       | 1 g 570                                                 |                                                     |
| 0 g 13                                  | 1 g 415                                                 | 0 g 155                                             |
| 0 g 234                                 | 1 g 405                                                 | 0 g 165                                             |
| 0 g 468                                 | 1 g 375                                                 | 0 g 195                                             |

On voit qu'en dehors de l'action directe du chlorure de calcium il y a eu fixation par l'humate calcique d'une certaine quantité d'acide phosphorique.

La fixation n'est d'ailleurs nullement proportionnelle aux quantités d'humate calcique ; elle est beaucoup plus intense pour les petites doses d'humate que pour les doses plus élevées. C'est là un fait caractéristique des réactions d'adsorption.

## II. — Variations de la teneur en $\text{P}^2\text{O}^5$ des complexes phospho-humique.

— A. — *Enrichissement des complexes en  $\text{P}^2\text{O}^5$ .* — L'addition au sol d'acide phosphorique sous une forme plus ou moins soluble se traduit, comme nous venons de le voir, par la fixation partielle de cet acide phosphorique par les composés humiques.

Les complexes phospho-humiques extraits du sol à la suite de ce traitement doivent donc présenter un accroissement de leur richesse en acide phosphorique. Nous avons mis en évidence ce fait par plusieurs expériences :

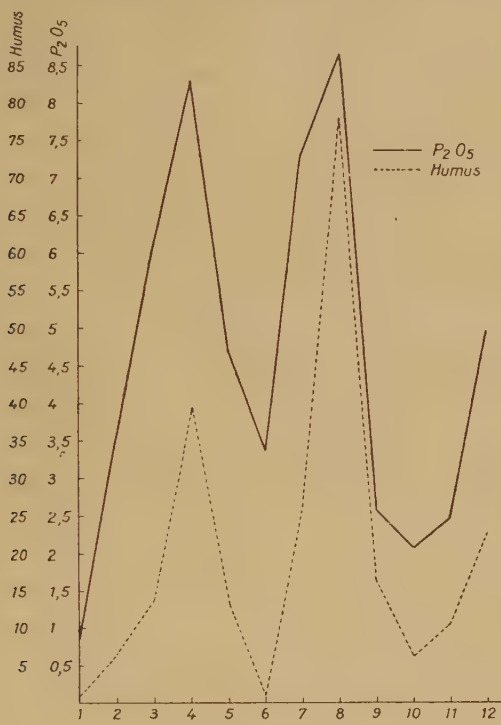
1° Si nous reprenons l'essai décrit précédemment (p. 11, graphique II) comportant la comparaison entre un sol et un sable enrichis en phosphate bicalcique et traités par des solutions de  $\text{ClNH}_4$  normales et  $\text{N}/50$ , nous constatons que la quantité d'acide phosphorique extraite du sol, au moment où la concentration du chlorure d'ammonium passe de N à  $\text{N}/50$ , s'élève de 4,5 à 7,4. Dans les mêmes conditions l'acide phosphorique extrait du sable s'abaisse de 3,65 à 1,1.

L'essai sur sable nous montre que, en ce qui concerne l'action directe du sel ammoniacal sur les phosphates minéraux, la quantité

de  $P_2O_5$  passant en solution diminue de  $3,65 - 1,1 = 2,55$ , lorsque la concentration en  $ClNH_4$  passe de N à N/50.

Dans le sol, en admettant qu'une diminution analogue ait lieu, la quantité de  $P_2O_5$  provenant de l'action directe de  $ClNH_4$  N/50 sur les phosphates minéraux devrait être  $4,5 - 2,55 = 1,95$ .

La différence entre ce chiffre et la quantité de 7,4 trouvée à l'analyse, soit  $7,4 - 1,95 = 5,45$  est donc imputable à  $P_2O_5$  existant sous forme phospho-humique. Or la quantité d'humus solubilisée dans ces mêmes conditions est égale à 29,7 mg. La quantité de  $P_2O_5$  rapportée



GRAPHIQUE XII

Extraction des complexes phospho-humiques dans un sol additionné de phosphate bicalcique.

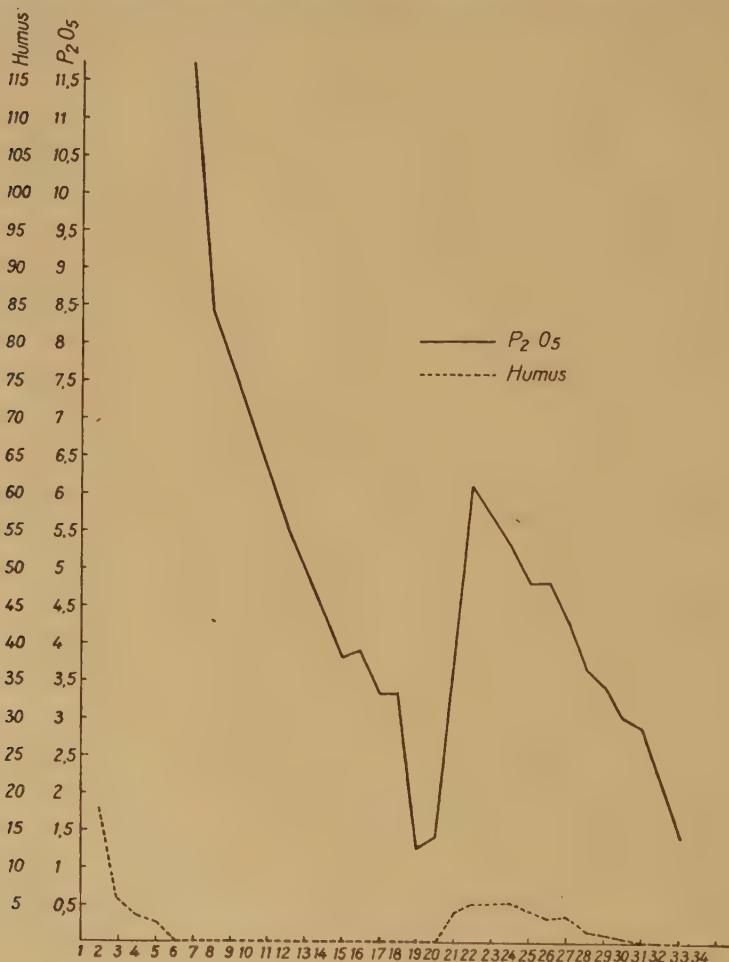
à la fraction humique du complexe phospho-humique est donc  $\frac{5,45}{29,7} = 18,3 \%$ .

Dans les mêmes conditions, un sol témoin non enrichi en  $P_2O_5$  a donné lors du lavage à  $ClNH_4$  N/50, 2,75 mg de  $P_2O_5$  pour 27,4 mg d'humus. Même en admettant que ce chiffre de 2,75 n'ait à subir aucune correction, du fait de l'action directe du sel ammoniacal sur les phosphates minéraux du sol, la teneur des complexes phospho-humiques en  $P_2O_5$  ne dépasse pas, dans ce sol témoin, 10 %.

*On voit que l'addition au sol de phosphate bicalcique a amené un enrichissement notable en acide phosphorique, des complexes phospho-humiques.*

2° Un échantillon de 50 g de sol a été enrichi en  $P_2O_5$  par addition de 0,48 g de phosphate bicalcique et lavé sur Büchner alternativement par deux fois 50 cm<sup>3</sup>  $SO_4(NH_4)_2$  N et deux fois 50 cm<sup>3</sup> d'eau, suivant la technique précédemment décrite.

Parallèlement, un échantillon témoin non additionné de phosphate bicalcique a été traité dans les mêmes conditions; on a dosé dans les filtrats l'acide phosphorique et l'humus dissous. Le graphique XII montre que, dans le sol enrichi, le parallélisme entre  $P_2O_5$  et humus



GRAPHIQUE XIII

Extraction des complexes phospho-humiques dans un sol traité par du phosphate neutre de potassium.

se maintient, mais que la courbe représentative de la teneur en  $P_2O_5$  est plus éloignée de la courbe de l'humus que dans le sol témoin (graphique III); ce fait caractérise une teneur plus élevée en  $P_2O_5$  des complexes phospho-humiques.

3° Un échantillon de 50 g de sol a été additionné d'une solution

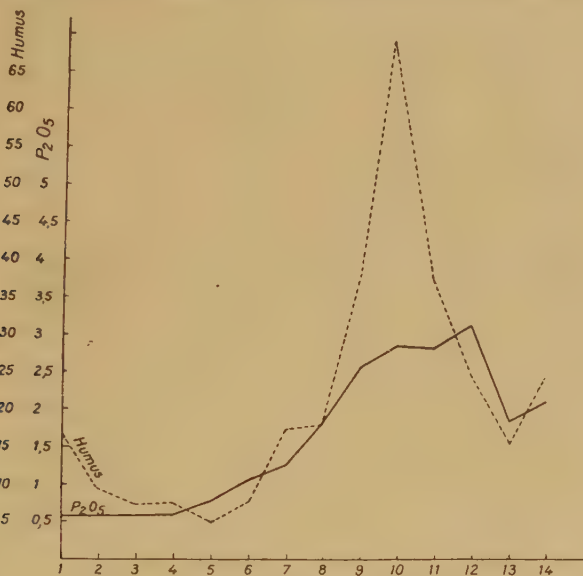
neutre constituée par un mélange de phosphates mono et dipotassique correspondant à  $0,345 \text{ P}_2\text{O}_5$ . Après une semaine de contact, l'échantillon a été lavé sur Büchner par 18 fractions de  $50 \text{ cm}^3$  d'eau, puis deux fois par  $50 \text{ cm}^3$  de sulfate d'ammonium normal, et enfin douze fois par  $50 \text{ cm}^3$  d'eau.

Les dosages d'humus et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sont reportés sur le graphique XIII.

Au 18<sup>e</sup> lavage, la quantité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble à l'eau était de 3,3 mg. Le lavage au sulfate d'ammonium a fait tomber cette quantité à 1,4 mg.

A partir du 21<sup>e</sup> lavage, la matière humique est passée en solution ; en même temps, il y a eu un accroissement considérable de la quantité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dissous, qui est passée de 1,42 à 6,1.

Si l'on rapporte le taux de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à celui de la matière humique on



GRAPHIQUE XIV

Extraction des complexes phospho-humiques dans un sol appauvri en  $\text{P}_2\text{O}_5$  par un essai de végétation.

voit que les complexes phospho-humiques, dans l'expérience en question, ont été fortement enrichis.

B. — *Appauvrissement des complexes en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .* — Des échantillons d'un sol humifère riche en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ont été soumis à des essais de Neubauer.

100 g de sol ont été mélangés à 50 g de sable pur. Après humidification on a recouvert le mélange par 180 g de sable. Les cent graines de seigle ont été ensemencées puis recouvertes par 70 g de sable.

Des essais témoins sur sable dépourvu de sol étaient effectués dans les mêmes conditions.

Entre le semis et la récolte on a laissé écouler une période de 40 jours. Ce temps, beaucoup plus long que celui des essais de Neubauer, avait pour but de permettre un épuisement marqué de l'acide phosphorique du sol. Pour maintenir la végétation, les échantillons

étaient arrosés avec une solution de nitrate de potassium à 2 p. mille.

*Essai n° 1.* —  $P_2O_5$  exporté par les plantes (différence avec le témoin) : 28,5.

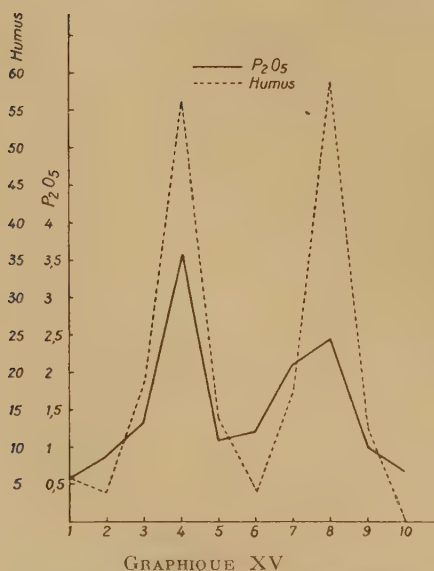
Le sol de cet essai a été, après récolte des plantes, soumis sur Büchner à six lavages par 50 cm<sup>3</sup> de  $SO_4(NH_4)_2N$  puis à huit lavages par 50 cm<sup>3</sup> d'eau.

A partir du 7<sup>e</sup> lavage, l'humus a commencé à passer en solution. On a dosé dans les filtrats séparés l'humus et l'acide phosphorique.

Les résultats sont exprimés dans le tableau et le graphique ci-dessous (graphique XIV) :

|                             | $P_2O_5$<br>(mgr) | humus |                              |
|-----------------------------|-------------------|-------|------------------------------|
| 1 <sup>er</sup> lavage..... | 0,56              | 17,2  | } Lavages au $SO_4(NH_4)_2N$ |
| 2 <sup>e</sup> — .....      | 0,57              | 9,85  |                              |
| 3 <sup>e</sup> — .....      | 0,58              | 7,59  |                              |
| 4 <sup>e</sup> — .....      | 0,61              | 7,59  |                              |
| 5 <sup>e</sup> — .....      | 0,77              | 5,31  |                              |
| 6 <sup>e</sup> — .....      | 1,08              | 7,69  |                              |
| 7 <sup>e</sup> — .....      | 1,26              | 17,5  | } Lavages à l'eau            |
| 8 <sup>e</sup> — .....      | 1,82              | 18,2  |                              |
| 9 <sup>e</sup> — .....      | 2,57              | 37,4  |                              |
| 10 <sup>e</sup> — .....     | 2,85              | 69,3  |                              |
| 11 <sup>e</sup> — .....     | 2,84              | 37,4  |                              |
| 12 <sup>e</sup> — .....     | 3,14              | 24,2  |                              |
| 13 <sup>e</sup> — .....     | 1,85              | 15,38 |                              |
| 14 <sup>e</sup> — .....     | 2,12              | 24,2  |                              |

Ces résultats sont à rapprocher de ceux reportés au graphique n° II correspondant au même sol.



GRAPHIQUE XV  
Extraction des complexes phospho-humiques dans un sol appauvri en  $P_2O_5$  par un essai de végétation.

On observe, comme dans les autres essais précédemment décrits, une relation entre l'extraction d'humus et celle de l'acide phosphorique, mais ici la quantité maximum d'humus (69 mg 3, extraction n° 10) ne correspond pas une pointe dans la quantité de  $P_2O_5$ .

Tout se passe comme si l'humus avait été appauvri en acide phosphorique.

#### *Essai n° 2.*

Cet essai a été réalisé dans les mêmes conditions et avec le même sol ; mais l'échantillon de sol après récolte du seigle a été soumis à des lavages alternatifs sur Büchner par deux fois 50 cm<sup>3</sup> de sulfate d'ammonium, puis deux fois 50 cm<sup>3</sup> d'eau et ainsi de suite jusqu'au

10<sup>e</sup> lavage. Les résultats obtenus ont été les suivants (graphique XV) :

| N° du dosage | HUMUS | P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | N° du dosage | HUMUS | P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> |
|--------------|-------|-------------------------------|--------------|-------|-------------------------------|
| 1            | 2,89  | 0,56                          | 6            | 3,9   | 1,23                          |
| 2            | 4,03  | 0,89                          | 7            | 17,4  | 2,12                          |
| 3            | 18,8  | 1,37                          | 8            | 58,6  | 2,48                          |
| 4            | 55,6  | 3,57                          | 9            | 12,7  | 1,03                          |
| 5            | 13,6  | 1,12                          | 10           | 0     | 0,67                          |

On aboutit aux mêmes conclusions que dans l'essai précédent. La comparaison avec les résultats obtenus sur le même sol, non épuisé par une culture de seigle (graphique III), montre que dans ce dernier cas la teneur des complexes phospho-humiques en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, se maintenait au voisinage de 10 p. cent.

Ici, cette teneur s'abaisse dans certaines extractions (n° 8) au-dessous de 5 p. cent.

Ces résultats établissent que les complexes phospho-humiques sont susceptibles de s'appauvrir en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Ils montrent en même temps que cette forme d'acide phosphorique est assimilable par les végétaux. Nous reviendrons sur ce fait d'un intérêt physiologique considérable dans le chapitre suivant.

### Rôle des complexes phospho-humiques dans les sols.

I. — *Assimilabilité de l'acide phosphorique sous forme phospho-humique.* — Nous avons établi directement l'assimilabilité de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> des complexes phospho-humiques par l'expérience suivante :

4 kg de sol humifère ont été traités sur Büchner par 10 l de ClNH<sup>4</sup>, N. Le lavage à l'eau, suivant le traitement au sel ammoniacal, a permis d'extraire 2 l d'une solution riche en humus.

Cette solution a été précipitée par du nitrate de calcium, puis centrifugée et lavée jusqu'à obtention d'une suspension calcique stable. Les complexes phospho-humiques avaient ainsi repris une forme calcique analogue à celle sous laquelle ils se trouvent dans les sols.

La suspension des complexes phospho-humiques renfermait par litre : 26,3 g de matière humique et 2,62 g de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, soit environ 10 p. cent de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par rapport à l'humus.

Les milieux de culture suivants ont été ensuite préparés.

Témoin : 100 g de sable lavé à HCl ;

|   |   |   |                                                                                                                               |
|---|---|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | — | — | additionnés de 5 cm <sup>3</sup> de suspension correspondant à 0,132 de complexe et 13,2 P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ;      |
| 2 | — | — | additionné de 10 cm <sup>3</sup> de suspension correspondant à 0,264 de complexe et 26,4 P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ;      |
| 3 | — | — | additionné de 20 cm <sup>3</sup> de suspension correspondant à 0,528 g de complexe et 52,8 mg P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ; |
| 4 | — | — | additionné de 0,060 de phosphate bicalcique correspondant à 23 mg P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .                             |

Dans tous ces milieux, préparés en double et convenablement humidifiés, on a ensemencé 20 graines de seigle. Le poids a été maintenu constant pendant toute la période de végétation par arrosage à l'eau distillée.

La récolte a eu lieu au bout de 25 jours.

L'acide phosphorique exporté par les plantes a été dosé ; l'humate calcique a été, après récolte des plantes, extrait de nouveau du sable puis analysé. Les résultats ont été les suivants (moyenne de deux répétitions) :

|         | P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> EXPORTÉ |
|---------|---------------------------------------|
| TÉMOINS | 6 mg 54                               |
| 1       | 9 mg 64                               |
| 2       | 11 mg 00                              |
| 3       | 9 mg 86                               |
| 4       | 8 mg 98                               |

Teneur en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> des complexes phospho-humiques (P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> pour cent d'humus).

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Avant l'essai de végétation | 10 p. cent  |
| Essai n° 1                  | 6 p. cent   |
| — 2                         | 8,4 p. cent |
| — 3                         | 8,6 p. cent |

Il ressort très nettement de cet essai que les plantes se sont alimentées en acide phosphorique aux dépens des complexes phospho-humiques. L'exportation de cet élément a été, en effet, nettement plus élevée dans les milieux additionnés des complexes en question.

D'autre part, ceux-ci ont présenté, à la suite de la végétation, un appauvrissement marqué en acide phosphorique.

L'assimilabilité de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> des complexes phospho-humiques apparaît comme supérieure à celle du phosphate bicalcique. Les sols peuvent ainsi renfermer sous cette forme des stocks importants d'acide phosphorique utilisable par les végétaux ; la richesse bien connue des sols humifères en acide phosphorique est en relation avec une accumulation de cet élément sous forme phospho-humique.

II. — *Titre en acide phosphorique des solutions du sol.* — Les travaux de A.-Th. Schloesing (27) ont établi que les solutions d'un sol donné présentaient dans leur concentration en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> une constance caractéristique du sol. La quantité d'eau au contact du sol peut varier dans de très larges proportions sans que soit modifiée la concentration en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> de la solution.

Cette remarquable constance du titre en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> de la solution du sol est le résultat d'un équilibre entre la réserve en acide phosphorique du sol et la solution, et non le fait d'une dissolution pure et simple. Le mécanisme de cet équilibre n'a jamais été établi.

Nous avons recherché le rôle joué par les complexes phospho-humiques dans cet équilibre qui conditionne l'alimentation phosphatée des plantes dans le sol.

1° *Constance du titre en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> des solutions au contact des complexes phospho-humiques.*

4 kg de sol ont été traités sur Büchner par 10 l de chlorure d'ammonium normal ; le lavage à l'eau, suivant le lavage au sel ammoniacal, a extrait une solution d'humate d'ammonium. Cette solution a

été précipitée par du chlorure de calcium. L'humate calcique a été lavé par centrifugation puis séché.

On a ainsi obtenu 4 g d'humate calcique sec. Celui-ci, broyé au mortier, a été ensuite lavé par 12 l d'eau distillée bouillie puis séché dans le vide à la température ordinaire.

L'humate sec a été placé au contact d'eau distillée bouillie neutre dans les proportions suivantes :

|   |        |                                          |
|---|--------|------------------------------------------|
| 1 | 1 g    | d'humate pour 25 cm <sup>3</sup> d'eau ; |
| 2 | 0 g 5  | ---                                      |
| 3 | 0 g 25 | ---                                      |
| 4 | 0 g 1  | ---                                      |
| 5 | 0 g 05 | ---                                      |

Les suspensions ainsi obtenues ont été placées dans des flacons bouchés et le titre des solutions en  $P^2O^5$  déterminé à divers intervalles de temps. Voici les résultats obtenus :

| Temps de contact | MG $P^2O^5$ PAR LITRE |          |        |
|------------------|-----------------------|----------|--------|
|                  | 3 jours               | 10 jours | 2 mois |
| 1                | 23,4                  | 20,0     | 38,8   |
| 2                | 24,2                  | 20,6     | 40,1   |
| 3                | 24,1                  | 26,2     | 44,0   |
| 4                | 21,4                  | 32,0     | 46,1   |
| 5                | 19,7                  | 33,7     | 40,4   |

On voit que la concentration en  $P^2O^5$  de la solution est indépendante de la quantité d'eau au contact du complexe phospho-humique. Cette concentration s'élève assez rapidement au début de la mise en suspension, puis lentement par la suite, tout en restant indépendante de la quantité d'eau.

Il est même à remarquer que dans les prélèvements effectués au bout de 10 jours, le titre en  $P^2O^5$  de la solution augmente lorsque la quantité d'humate diminue ; la même observation peut être faite dans les quatre premiers échantillons du prélèvement effectué au bout de deux mois.

## 2° Complexes argilo-phospho-humiques et titre de la solution du sol en $P^2O^5$ .

Dans les sols naturels, l'humus se trouve toujours associé aux colloïdes argileux pour former un composé mixte désigné sous le nom de complexe argilo-humique. Nous l'appellerons ici complexe argilo-phospho-humique pour montrer que l'humus qui entre dans sa constitution renferme de l'acide phosphorique.

Pour nous rapprocher des conditions existant dans les sols naturels, nous avons recherché le rôle joué par le complexe en question sur le titre en acide phosphorique des solutions du sol.

Une suspension d'argile a été extraite d'un sous-sol dépourvu de matière organique par lavage à HCl N/20 suivi de lavage à l'eau et de mise en suspension dans  $NH^4OH$ .

D'autre part, une solution d'humate d'ammonium a été extraite d'un sol humifère par la méthode habituelle.

Argile et humate ont été mélangés dans différentes proportions. Les mélanges ont été floculés par  $(NO^3)^2Ca$  N/10 centrifugés et remis à plusieurs reprises en suspension dans  $(NO^3)^2Ca$  N/10 puis dans  $(NO^3)^2Ca$  N/50. Les mélanges argilo-humiques, après les traitements, ont été amenés à un volume de 100 cm<sup>3</sup>.

Des prélèvements de 50 cm<sup>3</sup>, 25 cm<sup>3</sup>, 12,5 cm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup> et 2,5 cm<sup>3</sup>, correspondant à des doses de complexes variant dans les proportions de 20 à 1, ont été faits. Ces prélèvements ont été centrifugés puis le culot de centrifugation a été remis en suspension dans un volume uniforme de 25 cm<sup>3</sup> de (NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Ca N/50.

La même série d'opérations a été réalisée avec deux autres solutions d'humate d'ammonium moins riches en P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> que la première.

Enfin, une quatrième série comportait des rapports  $\frac{\text{humus}}{\text{argile}}$  variables.

En résumé le matériel expérimental utilisé dans ces recherches présentait la composition suivante :

Série I. — Humate d'ammonium renfermant 6,5 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> pour 100 d'humate :

| N°   | g      | d'argile | humus | Pour 25 cm <sup>3</sup><br>de (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Ca N/50 |
|------|--------|----------|-------|-----------------------------------------------------------------------|
| N° 1 | 2 g 6  | —        | 0,47  | —                                                                     |
| N° 2 | 1 g 3  | —        | 0,23  | —                                                                     |
| N° 3 | 0 g 65 | —        | 0,12  | —                                                                     |
| N° 4 | 0 g 26 | —        | 0,047 | —                                                                     |
| N° 5 | 0 g 13 | —        | 0,023 | —                                                                     |

Série II. — Humate d'ammonium renfermant 3,2 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> pour 100 d'humate :  
Mêmes proportions d'argile et d'humus que dans la série I.

Série III. — Humate d'ammonium renfermant 1,6 P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> pour 100 d'humate :  
Mêmes proportions d'argile et d'humus que dans I et II.

Série IV. — Pour 25 cm<sup>3</sup> de (NO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Ca N/50 :

| N°   | g      | d'argile | humus |
|------|--------|----------|-------|
| N° 1 | 0 g 65 | —        | 0     |
| N° 2 | 0 g 65 | —        | 0,012 |
| N° 3 | 0 g 65 | —        | 0,023 |
| N° 4 | 0 g 65 | —        | 0,047 |
| N° 5 | 0 g 65 | —        | 0,12  |
| N° 6 | 0 g 65 | —        | 0,235 |
| N° 7 | 0      | —        | 0,235 |

Les suspensions ont été fréquemment agitées et des prélèvements effectués à divers intervalles de temps en vue du dosage de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> passé en solution.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant (résultats exprimés en milligramme P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par litre) :

| TEMPS DE CONTACT |   | 5 jours | 10 jours    | 2 mois |
|------------------|---|---------|-------------|--------|
| Série I.....     | 1 | 35,9    | 44,7        | 85,9   |
|                  | 2 | 29,5    | 32,8        | 69,6   |
|                  | 3 | 26,5    | 31,2        | 54,0   |
|                  | 4 | 29,2    | 34,9        | 49,4   |
|                  | 5 | 20,4    | 22,1        | 25,2   |
| Série II.....    | 1 | 19,7    | 34,9        | 44,3   |
|                  | 2 | 14,4    | 27,4        | 43,0   |
|                  | 3 | 9,6     | 17,9        | 27,3   |
|                  | 4 | 7,1     | 10,6        | 15,2   |
|                  | 5 | 5,6     | 7,1         | 8,5    |
| Série III.....   | 1 | 8,7     | 12,2        | 13,1   |
|                  | 2 | 6,4     | 9,0         | 10,8   |
|                  | 3 | 7,1     | 7,6         | 11,7   |
|                  | 4 | 5,7     | 4,9         | 5,1    |
|                  | 5 | 3,8     | 3,6         | 5,9    |
| Série IV.....    | 1 |         | non dosable |        |
|                  | 2 | 2,2     | 2,9         | 3,0    |
|                  | 3 | 11,5    | 7,9         | 5,08   |
|                  | 4 | 16,6    | 23,4        | 29,6   |
|                  | 5 | 19,1    | 23,0        | 45,0   |
|                  | 6 | 24,5    | 31,9        | 50,2   |
|                  | 7 | 36,0    | 40,8        | 62,6   |

D'une façon générale les chiffres des séries I, II, III ne font pas ressortir une constance absolue du titre en  $P_2O_5$  des solutions ; il est toutefois remarquable que ce titre se révèle dans une très large mesure, indépendant de la quantité d'eau au contact des complexes argilo-phospho-humiques.

C'est ainsi que dans la série I, le titre en  $P_2O_5$  après 5 jours de contact passe de 35,9 à 20,4 lorsque la quantité de complexe, au contact d'un même volume d'eau, varie dans les proportions de 20 à 1 ; pour les échantillons 2, 3, 4 le titre est sensiblement constant, bien que la quantité de complexe passe de 5 à 1.

Au bout de deux mois, les différences entre les concentrations ont tendance à s'accroître tout en restant toujours très loin de présenter des écarts comparables à ceux existant entre les quantités de complexes présentes dans les échantillons.

La série IV mérite de retenir particulièrement l'attention. Elle montre que, lorsqu'un même complexe phospho-humique se trouve associé à de l'argile dans des proportions  $\frac{\text{humus}}{\text{argile}}$  variables, le titre en  $P_2O_5$  des solutions au contact du complexe *est d'autant plus bas que la proportion d'argile est plus élevée.*

Il est intéressant à cet égard de comparer les séries I et IV réalisées avec le même complexe phospho-humique associé à des quantités différentes d'argile :

| N° échantillon | Quantité<br>d'humus | Quantité<br>d'argile | TITRES EN $P_2O_5$ |          |        |
|----------------|---------------------|----------------------|--------------------|----------|--------|
|                |                     |                      | 5 jours            | 10 jours | 2 mois |
| IV-N° 3        | 0,023               | 0,65                 | 11,5               | 7,9      | 5,08   |
| I -N° 5        | 0,023               | 0,13                 | 20,4               | 22,1     | 25,2   |
| IV-N° 4        | 0,047               | 0,65                 | 16,6               | 23,4     | 29,6   |
| I -N° 4        | 0,047               | 0,26                 | 29,2               | 34,9     | 49,4   |

En résumé ces essais aboutissent aux conclusions suivantes :

1° Les complexes phospho-humiques, seuls ou associés à l'argile, sont susceptibles de maintenir dans les solutions à leur contact un titre en  $P_2O_5$  indépendant, dans une large mesure, des proportions de solution et de complexe ;

2° Ce titre dépend de la richesse des complexes phospho-humiques en  $P_2O_5$  et de la quantité d'argile associée à l'humus. Il est d'autant plus bas, pour un complexe phospho-humique donné, que cette quantité d'argile est plus élevée.

III. — *Complexes phospho-humiques et rétrogradation de l'acide phosphorique.* — L'évolution dans le sol des phosphates solubles vers des formes peu solubles ou insolubles est un fait connu depuis longtemps. De nombreuses recherches ont été entreprises pour fixer les conditions de cette évolution dont les conséquences se traduisent par l'immobilisation dans le sol, sous des formes pratiquement inutilisables par les récoltes, d'une fraction de la fumure phosphatée dépassant les 3/4 des quantités appliquées.

Le mécanisme de l'évolution de l'acide phosphorique dans les sols est lié à la formation de phosphates de calcium, de fer ou d'alumine. La réaction du milieu joue un rôle important dans le phénomène.

En sol neutre ou calcaire, l'évolution donne naissance à des phosphates calciques; au contraire, dans les sols dont le pH s'abaisse au-dessous de 6,0 il y a formation de phosphates de fer ou d'alumine inutilisables par les végétaux. Demolon et Barbier (8) ont montré le rôle joué dans ce phénomène par le calcium échangeable de l'argile, et, en milieu acide, par le sesquioxyde de fer hydraté, lui-même fixé par les colloïdes argileux.

Dans les latérites la fixation et l'insolubilisation de l'acide phosphorique sont particulièrement intenses. D'après F. Heck (20) plus de 80 % de l'acide phosphorique des phosphates ajoutés aux sols latéritiques passe sous forme inassimilable.

L'insolubilisation de l'acide phosphorique s'oppose au déplacement de cet élément dans le sol. Dans les latérites, l'acide phosphorique ne se déplace que de quelques millimètres (F. Heck [20]).

En sols calcaires, G. Drouineau (12) a montré que la pénétration de l'acide phosphorique était également très limitée. L'enrichissement dû aux apports d'engrais phosphatés ne se manifeste que sur une épaisseur de sol de l'ordre de 20 cm.

La faiblesse des coefficients d'utilisation des engrais phosphatés est en relation avec l'insolubilisation de l'acide phosphorique dans le sol. Dans les essais en plein champ, les coefficients d'utilisation sont généralement compris entre 10 et 15 p. cent (A. Demolon, *Croissance des végétaux cultivés*, p. 233). C'est donc de 85 à 90 p. cent des engrais phosphatés appliqués au sol qui vont augmenter les réserves passives du sol.

On comprend ainsi la conclusion de A. Demolon (*Croissance des végétaux cultivés*, p. 233) qui souligne l'intérêt considérable qui s'attacherait à une utilisation meilleure des engrais phosphatés, soit en évitant une immobilisation rapide de  $P^2O_5$  à un état passif dans le sol, soit en assurant la mobilisation des réserves accumulées sous cette forme par les fumures.

Nous allons voir le rôle important joué dans cet ordre d'idées par les complexes phospho-humiques.

*Rôle de l'humus dans la rétrogradation de l'acide phosphorique.* — La présence d'humus dans le sol est susceptible de diminuer dans des proportions élevées les phénomènes de rétrogradation de l'acide phosphorique.

Nous avons mis en évidence expérimentalement ce fait important. L'essai a porté sur un sous-sol neutre (pH : 7,1) non calcaire et ne renfermant pas de matières humiques. Dans ce sous-sol, le phosphate monocalcique évoluait rapidement vers des formes peu solubles.

Des échantillons de ce sous-sol ont été enrichis en humus de la façon suivante :

Une solution d'humate d'ammonium a été extraite d'un sol humifère par lavages au sulfate d'ammonium et à l'eau. Cette solution renfermait 360 mg d'humate pour 100 cm<sup>3</sup>. Des volumes de solution humique correspondant à 0,5, 1 g et 2 g d'humate ont été placés au

contact d'échantillons de 100 g de sous-sol ; les mélanges ont été agités puis filtrés sur Buchner après 24 h de contact.

La solution extraite des sols additionnés de 0,5 et de 1 g d'humate était incolore par suite de la fixation par l'argile calcaïque du sol de la totalité de la matière humique.

Dans les échantillons ayant reçu 2 p. cent d'humate, l'addition d'une petite quantité de chlorure de calcium a été nécessaire pour obtenir la fixation complète par le sol de l'humate introduit.

Les échantillons enrichis en humus ont été lavés à l'eau sur Büchner, puis essorés et séchés.

Il est à noter que, même dans le cas de l'addition de 2 p. cent d'humus, la coloration des échantillons de sol n'était pas modifiée. La matière organique lorsqu'elle est humifiée ne colore pas les sols.

Des prises d'essais de 10 g de sol témoin ou enrichi en humus ont été placés dans des Erlenmeyer au contact de 5 cm<sup>3</sup> d'eau ou de solutions de phosphate monocalcaïque. Trois doses d'acide phosphorique représentant 4 mg 91, 9 mgr 82 et 19,65 pour 10 g de sol ont été essayées.

Parallèlement, l'essai a été réalisé sur des échantillons de 2 g de sol additionnés de 1 cm<sup>3</sup> d'eau ou de solutions de phosphate monocalcaïque correspondant à 1,96 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

Les échantillons ont été abandonnés au laboratoire pendant une semaine puis analysés.

L'évolution de l'acide phosphorique a été étudiée par deux procédés différents : la méthode de Truog (37) qui utilise l'acide sulfurique N/500 tamponné à pH 3 par SO<sup>4</sup>(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup> et l'emploi de l'acide acétique à 2 p. cent préconisé par Deherain (7) et utilisé par A. Demolon et G. Barbier (9).

La méthode Truog a porté sur les échantillons de 2 g de sol ; ceux-ci ont été agités 1/2 h avec 400 cm<sup>3</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> N/500 additionné de 3 g par litre de SO<sup>4</sup>(NH<sup>4</sup>)<sup>2</sup>. Dans le filtrat P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> dissous a été évalué, par cétuléomolybdimétrie. Les résultats obtenus ont été les suivants (mg P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> pour les 2 g de sol).

| Quantité d'humus<br>ajoutée au sol | P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> dosé |                                                             | Quant. de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup><br>retrouvée (différence<br>entre 1 et 2) |
|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                                    | Sans addition<br>de phosphate (1)  | Après addition<br>de 1,96 P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> (2) |                                                                                   |
| 0                                  | 0,35                               | 1,94                                                        | 1,59                                                                              |
| 0,5 p. cent                        | 0,77                               | 2,65                                                        | 1,88                                                                              |
| 1 p. cent                          | 1,30                               | 3,23                                                        | 1,93                                                                              |
| 2 p. cent                          | 1,95                               | 3,95                                                        | 2                                                                                 |

On voit que les échantillons non additionnés d'humus ont été le siège d'une rétrogradation marquée de l'acide phosphorique, la quantité retrouvée n'atteignant dans ces cas que 1,59 sur 1,96 ajouté.

Dans les sols enrichis en humus l'insolubilisation de l'acide phosphorique a été très faible ou nulle.

Les résultats suivants ont été obtenus par l'acide acétique à 2 p. cent. Les échantillons de 10 g de sol ont été agités 1 h avec 125 cm<sup>3</sup> de ce réactif. La suspension a été ensuite filtrée et P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> dissous dosé par la méthode Lorenz.

| Quantité d'humus<br>ajoutée au sol | Quantité de<br>$P^2O^5$ ajoutée<br>au sol | $P^2O^5$ dosé | $P^2O^5$ resté<br>soluble | $P^2O^5$ insolubilisé |                                      |
|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
|                                    |                                           |               |                           | Total                 | p. cent de la<br>quantité<br>ajoutée |
| 0                                  | 0                                         | 0,20          |                           |                       |                                      |
| 0                                  | 4,91                                      | 1,98          | 1,78                      | 3,13                  | 63,7                                 |
| 0                                  | 9,82                                      | 4,29          | 4,09                      | 5,73                  | 58,4                                 |
| 0                                  | 19,65                                     | 11,90         | 11,70                     | 7,95                  | 40,5                                 |
| 0,5 p. cent                        | 0                                         | 1,16          |                           |                       |                                      |
| 0,5 p. cent                        | 4,91                                      | 3,70          | 2,54                      | 2,37                  | 48,3                                 |
| 0,5 p. cent                        | 9,82                                      | 6,77          | 5,61                      | 4,21                  | 42,9                                 |
| 0,5 p. cent                        | 19,65                                     | 15,24         | 14,08                     | 5,57                  | 28,3                                 |
| 1 p. cent                          | 0                                         | 2,91          |                           |                       |                                      |
| 1 p. cent                          | 4,91                                      | 5,94          | 3,03                      | 1,88                  | 38,3                                 |
| 1 p. cent                          | 9,82                                      | 9,32          | 6,41                      | 3,41                  | 34,7                                 |
| 1 p. cent                          | 19,65                                     | 16,51         | 13,60                     | 6,05                  | 30,8                                 |
| 2 p. cent                          | 0                                         | 5,94          |                           |                       |                                      |
| 2 p. cent                          | 4,91                                      | 9,25          | 3,31                      | 1,60                  | 32,6                                 |
| 2 p. cent                          | 9,82                                      | 13,04         | 7,10                      | 2,72                  | 27,7                                 |
| 2 p. cent                          | 19,65                                     | 19,81         | 13,87                     | 5,78                  | 29,4                                 |

Ces résultats montrent plus nettement encore que les précédents l'influence des matières humiques sur l'insolubilisation de l'acide phosphorique. Dans les sols ayant reçu 4 mg 91  $P^2O^5$  pour 10 g de sol, par exemple, l'addition de matière humique fait passer la rétrogradation de 63,7 à 32,6 p. cent.

Bien entendu l'action des matières humiques est subordonnée à la possibilité de fixation par celles-ci d'une partie de l'acide phosphorique ajouté avec formation de complexes phospho-humiques. Cette formation ne pourra pas avoir lieu si la réaction du sol est nettement acide ( $pH < 5,5$ ). Nous avons vu en effet que les complexes phospho-humiques étaient dissociés pour des pH inférieurs à 5,5 et que la matière humique extraite des sols acides n'était pas, comme dans le cas des sols neutres, accompagnée d'acide phosphorique.

*Pénétration dans le sol de l'acide phosphorique sous forme phospho-humique.* — L'insolubilisation dans le sol de l'acide phosphorique apporté sous forme minérale est, comme de nombreux travaux l'ont montré, un obstacle à sa pénétration dans le sol ; au contraire, lorsque l'acide phosphorique se trouve sous forme phospho-humique, il sera susceptible de se déplacer dans le sol, en même temps que les colloïdes humiques auxquels il est associé.

Ainsi s'explique que l'apport de fumier qui enrichit le sol en humus et permet ainsi la formation de complexes phospho-humiques, facilite la pénétration dans le sol de l'acide phosphorique. Nos conclusions sur ce point rejoignent d'anciennes observations, notamment celles de Dyer (15), Blair et Prince (4), Stephenson et Chapman (32), W. Thomas (35).

Nous avons étudié comment avait lieu la pénétration de l'acide phosphorique dans le sol de l'Ecole nationale d'Horticulture. Ce sol est entièrement rapporté sur une épaisseur de 3 m ; il est constitué par un limon provenant du plateau de Satory. Livré à la culture maraîchère depuis près de 300 ans, il a reçu d'abondantes fumures au fumier de ferme, à l'exclusion de tous apports de phosphates minéraux.

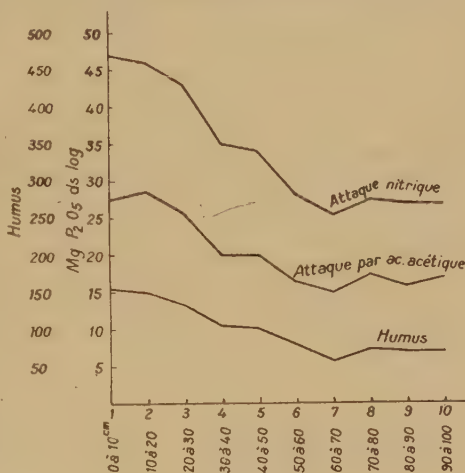
Les prélèvements du sol ont été effectués de 10 en 10 cm jusqu'à une profondeur de 1 m. Sur chacun d'eux on a dosé l'acide phosphorique soluble à chaud dans l'acide nitrique concentré, l'acide phosphorique

soluble dans l'acide acétique à 2 p. cent et l'humus. Ce dernier dosage a été effectué par décalcification du sol à l'aide de  $\text{HCl}$  N/20, lavage à l'eau, mise en suspension dans  $\text{NH}_4\text{OH}$ , floculation des colloïdes argileux par  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , et dosage colorimétrique de l'humus restant en solution.

Les résultats obtenus sont reportés sur le graphique ci-contre (graphique XVI) :

Ces résultats montrent que, dans le sol en question, l'acide phosphorique a profondément pénétré. A 1 m de profondeur le sol renferme encore plus de 1,5 p. mille de  $\text{P}_2\text{O}_5$  soluble dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 2 p. cent.

Si l'on considère d'autre part la différence existant entre l'acide phosphorique soluble dans l'acide nitrique concentré et bouillant et l'acide acétique à 2 p. cent, on voit que cette différence n'est que légèrement plus élevée dans les couches supérieures que dans les horizons profonds. Or cette différence représente les formes difficilement solubles de l'acide phosphorique, notamment les phosphates de fer et d'alumine. Le fait que ceux-ci ne soient pas beaucoup plus abondants dans les couches du sol recevant la fumure, montre que l'insolubilisation de l'acide phosphorique a été peu marquée.



GRAPHIQUE XVI

Répartition en profondeur de l'acide phosphorique et de l'humus dans le sol de l'École nationale d'Horticulture.

Enfin il faut souligner le parallélisme remarquable existant entre les doses d'humus des différentes couches de sol et

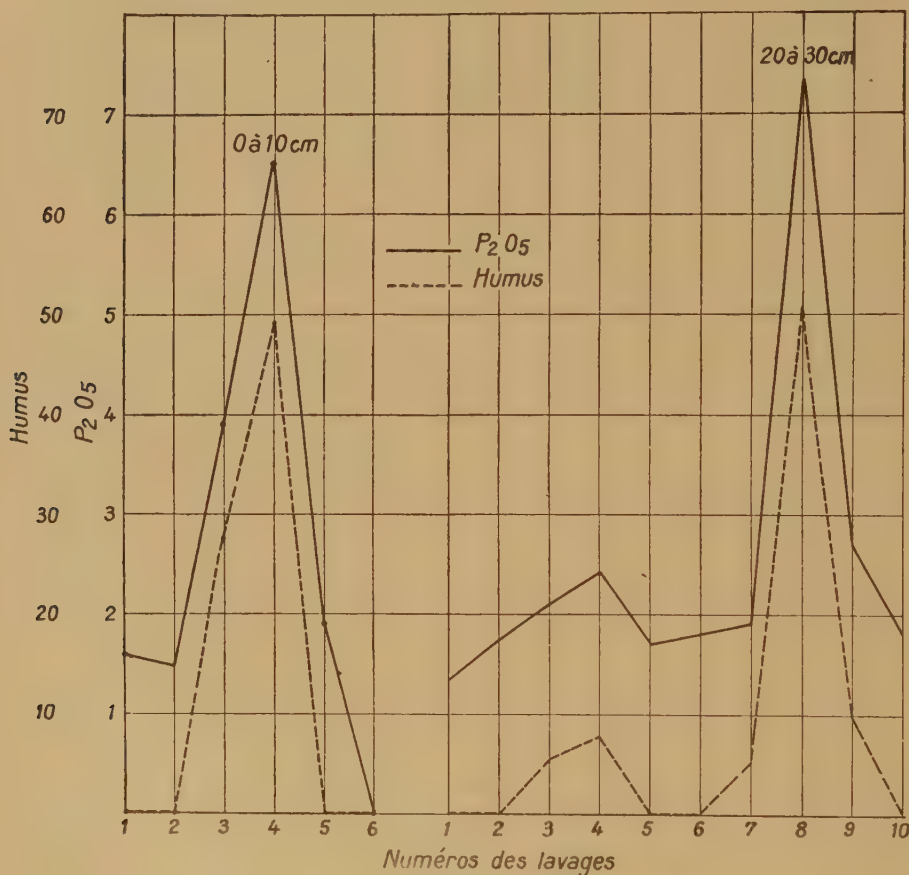
leur teneur en acide phosphorique. Ce parallélisme conduit à la conclusion que la pénétration en profondeur de l'acide phosphorique a eu lieu sous forme phospho-humique.

Nous avons par ailleurs confirmé ce fait en soumettant 5 échantillons du profil à des extractions successives par le sulfate d'ammonium en solution normale et l'eau suivant la méthode décrite précédemment.

Les graphiques XVII et XVIII montrent que dans tous les cas s'observe le parallélisme entre les teneurs en humus et en  $\text{P}_2\text{O}_5$  des liquides d'extraction.

*Coefficient d'utilisation de l'acide phosphorique sous forme phospho-humique.* — En raison de sa stabilité dans les sols, la forme phospho-humique de l'acide phosphorique restera à la disposition des plantes pendant toute la durée de la période de végétation. Le coefficient d'utilisation de l'acide phosphorique sous cette forme, et en particulier de l'acide phosphorique du fumier, doit donc être plus élevé que celui des phosphates minéraux. Un grand nombre d'observations pratiques montrent qu'il en est bien ainsi.

Nous rapporterons à cet égard des observations anciennes de Deherain et Kayser (7) ; ces auteurs ont souligné, en se basant sur des considérations culturales l'importance du fumier de ferme dans l'alimentation phosphatée des récoltes. Dans son traité de *Chimie agricole* (p. 506), Deherain formule l'observation suivante : « dans le sol du champ d'expériences laissé sans fumier, l'acide phosphorique



GRAPHIQUE XVII

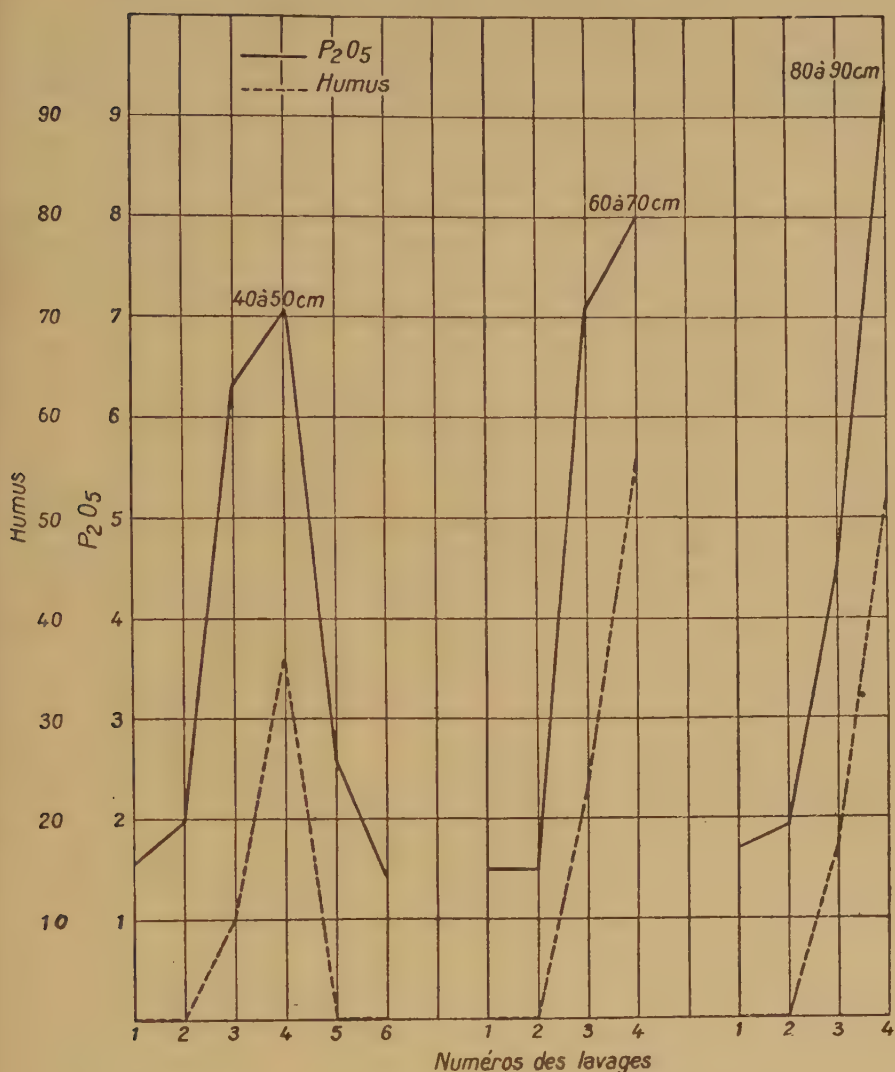
Extraction des complexes phospho-humiques dans des échantillons de sol de l'Ecole nationale d'Horticulture prélevés à différentes profondeurs.

passé à l'état insoluble ; il n'en est pas ainsi pour les parcelles qui reçoivent du fumier ».

D'après Stoklasa (33), la présence des matières organiques de l'humus dans le sol transforme l'acide phosphorique en un composé facilement assimilable et aide puissamment au développement des végétaux.

Des expériences plus récentes ont montré directement que l'acide phosphorique du fumier avait un coefficient d'utilisation beaucoup plus élevé que celui des phosphates minéraux.

D'après E. Neubauer (23), en milieu sableux additionné de per-



GRAPHIQUE XVIII

Extraction des complexes phospho-humiques dans des échantillons de sol de l'Ecole nationale d'Horticulture prélevés à différentes profondeurs.

mutite de soude le phosphate monopotassique et le phosphate bicalcique avaient un coefficient d'utilisation de 26 et 24 p. cent. Dans les mêmes conditions, le coefficient d'utilisation de l'acide phosphorique du fumier s'élevait à 43 p. cent.

Voici, d'après Schneidewind (29), les coefficients d'utilisation de  $P_2O_5$  pour deux récoltes consécutives :

|                 | Betterave sucrière et orge | Pomme de terre et blé |
|-----------------|----------------------------|-----------------------|
| Fumier          | 41,9                       | 32,7                  |
| Fumure minérale | 23,2                       | 14,6                  |

Toutes ces observations s'expliquent parfaitement par la présence dans le sol, à la suite d'épandage de fumier, d'acide phosphorique sous forme phospho-humique échappant ainsi à la rétrogradation des phosphates minéraux, rétrogradation qui est la cause principale de la faiblesse des coefficients d'utilisation de ces derniers.

### Acide phosphorique et fumier.

*Formes du phosphore dans le fumier.* — Le fumier naturel ou artificiel renferme de l'acide phosphorique ; celui-ci provient soit de la paille, soit des déjections animales, soit des phosphates ajoutés pour favoriser l'humification. Il se trouve donc, avant humification, sous forme organique et minérale.

Les phénomènes de l'humification peuvent provoquer des modifications dans l'état de l'acide phosphorique avec passage des formes organiques vers les formes minérales ou *vice versa*.

Pour voir dans quel sens avaient lieu les modifications en question, nous avons soumis à l'analyse un fumier artificiel dans lequel deux lots ont été prélevés : le premier correspond aux parties les plus humifiées, le second à la paille peu décomposée. Ces deux lots représentaient donc deux états différents de décomposition d'une même paille initiale.

L'analyse a été effectuée par la méthode préconisée par de Turk Holbert et Howk (34) subdivisant le phosphore en quatre catégories :

1° La fraction soluble dans l'alcool absolu, constituée surtout par les phospholipides ;

2° Les phosphates minéraux solubles dans l'alcool à 95 % renfermant 2 p. mille de  $\text{ClH}$  ;

3° Le phosphore organique soluble dans  $\text{ClH}$  à 2 % à froid, comprenant la phytine et certains nucléoprotéides ;

4° Le phosphore organique insoluble (acide nucléique, nucléoprotéides).

Voici les résultats de ces analyses :

Mg  $\text{P}^2\text{O}^5$  pour 100 g de fumier sec.

|                                 | Fraction décomposée |         | Fraction peu décomposée |         |
|---------------------------------|---------------------|---------|-------------------------|---------|
|                                 | total               | p. cent | total                   | p. cent |
| P des phospholipides . . . . .  | 0,020               | 2,8     | 0,016                   | 4,6     |
| P minéral . . . . .             | 0,174               | 24,6    | 0,123                   | 35,6    |
| P organique soluble . . . . .   | 0,183               | 25,9    | 0,066                   | 19,2    |
| P organique insoluble . . . . . | 0,330               | 46,7    | 0,140                   | 40,6    |
|                                 | 0,707               |         | 0,345                   |         |

L'examen de ces résultats montre en premier lieu que l'humification a occasionné un enrichissement considérable du fumier en  $\text{P}^2\text{O}^5$  qui passe de 0,345 à 0,707 pour 100 g de fumier ; ce fait n'a rien de surprenant en raison de la perte de matière organique consécutive à l'humification.

En ce qui concerne les proportions de l'acide phosphorique sous chaque forme, il est à noter que l'humification provoque une baisse de la proportion de P minéral qui passe de 35,6 à 24,6 % et une augmentation de P organique.

Dans l'acide phosphorique présent dans le fumier, quelle proportion va-t-on rencontrer sous forme phospho-humique ? Les chiffres

ci-dessus nous montrent que cette proportion est peu élevée. Les composés phospho-humiques doivent en effet se retrouver à l'analyse dans la catégorie phosphore minéral, l'acidité de l'alcool renfermant 2 p. millé de  $\text{ClH}$ , étant très suffisante pour dissocier ces composés. Or, dans le fumier décomposé, cette classe représente au total moins de  $1/4$  de l'acide phosphorique. La pauvreté du fumier en composés phospho-humiques, apparaît comme liée, au stockage de l'acide phosphorique, sous forme organique au cours de l'humification.

Lorsque le fumier est incorporé au sol, les choses se présentent de façon fort différente. L'humification se poursuit jusqu'à ne laisser subsister de la matière organique que celle qui passe à l'état humique ; d'autre part l'acide phosphorique accumulé par les organismes de l'humification va, après disparition de ceux-ci, évoluer vers des formes minérales.

L'humus provenant du fumier se trouvant en présence de phosphates minéraux va pouvoir fixer ceux-ci en donnant naissance à des composés phospho-humiques ; il suffit pour cela que le sol ait un pH supérieur à 5,5.

Ainsi s'explique la présence dans les sols neutres ayant reçu du fumier de l'acide phosphorique sous forme phospho-humique, l'accumulation sous cette forme est d'autant plus importante que les quantités de fumier reçues par le sol auront été plus élevées ; c'est le cas des sols horticoles.

Pour les sols non acides de grande culture, les composés phospho-humiques se rencontreront dans la mesure où les sols auront été enrichis en humus.

*Fixation de l'acide phosphorique par le fumier.* — Nous venons de voir qu'une fraction peu élevée de l'acide phosphorique du fumier se trouvait sous forme phospho-humique et que cet état de choses était dû à la pauvreté du fumier en phosphore minéral.

On peut se demander si l'addition à un fumier décomposé, riche en humus, de phosphates minéraux, ne se traduirait pas par la fixation de l'acide phosphorique par l'humus du fumier.

Nous avons étudié expérimentalement cette fixation par un fumier artificiel dans diverses conditions.

Un échantillon de ce fumier bien humifié a été séché à l'air libre puis broyé et passé au tamis de 0,5 mm. Le phosphate utilisé dans tous les essais a été un phosphate d'ammonium neutre préparé à partir de phosphate monoammonique et amené à pH 7,0 par de l'ammoniaque.

I. — Cinq échantillons de 10 g de fumier ont été placés en suspension dans 50 cm<sup>3</sup> de solution de phosphate d'ammonium de concentrations variables. Les suspensions ont été soumises à l'agitation intermittente pendant 12 h puis filtrées. Sur le liquide filtré on a dosé l'acide phosphorique. Voici les résultats obtenus :

| Quantité $\text{P}^{+}\text{O}_5$ au contact de 10 g sde fumiers | Quantité retrouvée | Quantité fixée | Quantité fixée % quantité ajoutée |
|------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|-----------------------------------|
| 49 mg 53                                                         | 47,94              | 1,59           | 3,2 %                             |
| 99 mg 06                                                         | 86,36              | 12,70          | 12,7                              |
| 198 mg 12                                                        | 140,97             | 57,15          | 28,5                              |
| 495 mg 30                                                        | 375,3              | 120,0          | 24,2                              |
| 990 mg 60                                                        | 819,15             | 171,45         | 17,1                              |

La fixation de  $P^2O^5$  par le fumier a donc été extrêmement nette. Il semble y avoir une concentration optimum se traduisant par un pourcentage maximum de  $P^2O^5$  fixé.

Ce fait paraît être en contradiction avec les lois de l'adsorption d'après lesquelles l'énergie de fixation est d'autant plus grande que les quantités de l'élément fixé, placées au contact de l'adsorbant, sont plus faibles. Nous verrons plus loin comment il s'explique.

II. — Dans une seconde série d'essais on a laissé fixe la concentration en  $P^2O^5$  de la solution de phosphate d'ammonium et on a fait varier la quantité de fumier placée en suspension dans un volume constant de cette solution. Les quantités de fumier ont varié de 0,5 à 10 g ; elles ont été placées en suspension dans 50 cm<sup>3</sup> d'une solution renfermant 0,495 g de phosphate ammonique neutre.

| Quantité de fumier | Concentration initiale en $P^2O^5$ ( $P^2O^5$ dans 50 cm <sup>3</sup> ) | Concentration finale ( $P^2O^5$ dans 50 cm <sup>3</sup> ) | $P^2O^5$ fixé | $P^2O^5$ fixé par gramme de fumier |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| 0 g 5              | 495 mg                                                                  | 492 mg                                                    | 3 mg          | 6 mg                               |
| 1 g                | 495 mg                                                                  | 487 mg                                                    | 8 mg          | 8 mg                               |
| 2 g                | 495 mg                                                                  | 472 mg                                                    | 23 mg         | 11 mg                              |
| 4 g                | 495 mg                                                                  | 439 mg                                                    | 56 mg         | 14 mg                              |
| 10 g               | 495 mg                                                                  | 375 mg                                                    | 120 mg        | 12 mg                              |

Tous les échantillons de fumier ont fixé de l'acide phosphorique, appauvrissant la solution placée à leur contact. Comme dans l'essai précédent il semble y avoir un optimum dans les proportions relatives de fumier et de solution de  $P^2O^5$ . Dans l'expérience ci-dessus cet optimum correspond à 4 g de fumier pour 50 cm<sup>3</sup> de solution.

III. — Des échantillons de 10 g de fumier séché et tamisé ont été placés sur filtre et lavés par des solutions de phosphate neutre d'ammonium de diverses concentrations. Les lavages ont été effectués dans des conditions identiques pour tous les échantillons en versant le liquide sur le filtre par portions de 10 cm<sup>3</sup>.

Le filtrat recueilli a été analysé par fractions de 50 cm<sup>3</sup>. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Les fixations négatives correspondent à un enrichissement en  $P^2O^5$  de la solution après passage au travers du fumier.

| Conc. initiale (mg $P^2O^5$ dans 50 cm <sup>3</sup> ) | 1 <sup>er</sup> filtrat de 50 cm <sup>3</sup> |                    | 2 <sup>e</sup> filtrat de 50 cm <sup>3</sup> |                    | 3 <sup>e</sup> filtrat de 50 cm <sup>3</sup> |               |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|---------------|
|                                                       | mg $P^2O^5$ ds 50 cm <sup>3</sup>             | $P^2O^5$ fixé (mg) | mg $P^2O^5$ ds 50 cm <sup>3</sup>            | $P^2O^5$ fixé (mg) | mg $P^2O^5$ ds 50 cm <sup>3</sup>            | $P^2O^5$ fixé |
| 4,93                                                  | 8,38                                          | —3,45              | 8,64                                         | —3,71              | 7,49                                         | —2,56         |
| 9,85                                                  | 12,57                                         | —2,72              | 13,21                                        | —3,36              | 12,95                                        | —3,10         |
| 24,64                                                 | 25,65                                         | —1,01              | 28,20                                        | —3,56              | 27,69                                        | —3,05         |
| 46,28                                                 | 48,01                                         | 1,27               | 51,56                                        | —2,28              | 54,61                                        | —5,33         |
| 98,55                                                 | 88,90                                         | 9,65               | 98,55                                        | 0                  | 103,63                                       | —5,08         |
| 246,38                                                | 219,71                                        | 26,67              | 215,90                                       | 40,38              | 236,62                                       | 6,97          |
| 492,76                                                | 432,80                                        | 60,96              | 462,28                                       | 30,48              | 495,3                                        | —2,54         |
| 985,52                                                | 741,68                                        | 243,84             | 965,2                                        | 20,32              | 1016                                         | —30,48        |
| 2463,90                                               | 1790,70                                       | 673,10             | 2463,8                                       | 0                  | 2527,3                                       | —63,5         |

Il ressort de l'essai ci-dessus, comme de tous les essais précédents, que le fumier peut fixer des quantités parfois très élevées d'acide phos-

phorique. La fixation a atteint dans l'expérience précédente 673 mg  $P_2O_5$  pour 10 g, soit environ 10 fois la quantité de  $P_2O_5$  préexistant dans le fumier.

Cette fixation n'a lieu, comme le montrent avec netteté les résultats ci-dessus, que lorsque la concentration en acide phosphorique de la solution placée au contact du fumier dépasse une certaine valeur. Dans l'essai précédent il n'y a de fixation appréciable que pour une concentration en  $P_2O_5$  voisine de 100 mg dans 50 cm<sup>3</sup>, soit 2 p. mille.

Ce fait s'explique si l'on considère que le fumier renferme initialement de l'acide phosphorique et que celui-ci est susceptible de passer en solution. La concentration finale de la solution résulte d'un équilibre entre phase solide et solution avec augmentation de concentration dans le cas des solutions diluées et fixation par la phase solide pour les solutions concentrées. L'équilibre est d'ailleurs rapidement atteint. Le passage sur filtre de 50 à 100 cm<sup>3</sup> de solution phosphatée suffit pour que la fixation maximum de  $P_2O_5$  soit réalisée.

Les résultats ci-dessus montrent qu'il ne faut pas s'attendre à avoir fixation de l'acide phosphorique par le fumier lorsque le phosphate placé au contact se trouve sous forme peu soluble, notamment sous forme bicalcique. La fixation ne peut être obtenue qu'à partir des phosphates alcalins de haute solubilité.

### Les complexes phospho-humiques source de phosphore pour les végétaux.

Nous avons montré précédemment que l'acide phosphorique inclus dans les complexes phospho-humiques était assimilable par les végétaux supérieurs. D'autre part nous avons été amené à conclure que, en raison de sa stabilité dans le sol, l'acide phosphorique des complexes phospho-humiques restait à la disposition des plantes pendant toute la période de végétation et était ainsi mieux utilisé que celui des phosphates minéraux. Pour préciser ces points d'un intérêt pratique considérable, nous avons effectué une série d'essais en vases de végétation.

*Technique.* — Les essais ont porté sur un sol de limon (sol des « Petits Cloiseaux » du Centre national de recherches agronomiques) très pauvre en matière organique et renfermant 0,20 p. mille de  $P_2O_5$  assimilable (méthode Schloesing-de Sigmond) et 10,5 %  $CO_3Ca$ . Ce sol réagissait fortement aux engrais phosphatés.

Deux dimensions de vases ont été utilisées : une première série de 20 était constituée par des vases renfermant une quantité de terre correspondant à 6 kg de terre sèche ; les autres, au nombre de 33, n'en renfermaient que 3 kg.

Tous les pots ont reçu une fumure de base comprenant par pot de 6 kg : 0,900 g de  $NO^3NH^+$  et 0,600 g de  $SO^+K^+$  ; et par pot de 3 kg : 0,450 g de  $NO^3NH^+$  et 0,300 g de  $SO^+K^+$ .

Chaque série d'essais a comporté des doses croissantes d'acide phosphorique sous différentes formes. Il s'agissait essentiellement de comparer l'acide phosphorique sous forme de sels minéraux et sous forme phospho-humique.

L'acide phosphorique sous forme phospho-humique a été obtenu en traitant par des solutions de phosphate d'ammonium un terreau de couches. Voici le mode opératoire adopté :

Le terreau de couches était de réaction neutre (pH 7,3). Sa teneur en matière organique fortement humifiée était de 30,2 %. Il se trouvait donc dans les meilleures conditions pour donner naissance, au contact de phosphates solubles, à des complexes phospho-humiques. Initialement le terreau renfermait les doses suivantes d'acide phosphorique :

|                                                                 |              |
|-----------------------------------------------------------------|--------------|
| Soluble dans $\text{CH}_3\text{COOH}$ à 1 p. cent. ....         | 0,47 %       |
| Soluble dans $\text{NO}_3\text{H}$ concentré et bouillant ..... | 0,59 p. cent |

Des échantillons de 100 g de terreau ont été placés en suspension dans 500 cm<sup>3</sup> de solution de phosphate d'ammonium neutre, aux concentrations suivantes :

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| 1 | 45 g $\text{P}_2\text{O}_5$ p. litre |
| 2 | 30 g —                               |
| 3 | 9 g —                                |
| 4 | 5 g —                                |

Les suspensions ont été agitées de façon intermittente et filtrées sur Büchner au bout de 16 h. Les échantillons ont été lavés abondamment à l'eau pour éliminer le phosphate soluble, puis séchés. Dans chacun des échantillons traités on a dosé l'acide phosphorique soluble dans l'acide acétique à 1 % et dans l'acide nitrique concentré.

Le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'acide acétique a été effectué en plaçant 10 g de terreau dans 1 l d'acide acétique à 1 % et en filtrant après 24 h d'agitation.

L'attaque nitrique a été faite en traitant au bain de sable, pendant 5 h, 5 g de terreau par 20 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré. Les doses d'acide phosphorique trouvées ont été les suivantes :

|             | mg $\text{P}_2\text{O}_5$ par gramme de terreau |                               |
|-------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|
|             | Soluble $\text{CH}_3\text{COOH}$                | Soluble $\text{NO}_3\text{H}$ |
| 1           | 16 mg 10                                        | 18,2                          |
| 2           | 14 mg 3                                         | 16,6                          |
| 3           | 11 mg 4                                         | 12,9                          |
| 4           | 8 mg 4                                          | 10,2                          |
| 5 (témoins) | 4 mg 7                                          | 5,9                           |

D'autre part, les échantillons de terreau ayant été traités par le phosphate d'ammonium s'étaient enrichis en azote ammoniacal. Nous avons dosé cet élément en l'extrayant par  $\text{ClH N}/10$ . Les résultats ont été les suivants :

|   | mg                          |
|---|-----------------------------|
| 1 | 5,9 N ammoniacal par gramme |
| 2 | 6,4 —                       |
| 3 | 5,0 —                       |
| 4 | 2,8 —                       |
| 5 | 1, —                        |

Les quantités supplémentaires d'azote apportées, à la suite de cet enrichissement du terreau en azote ammoniacal, sont faibles par rapport à la fumure de base. Il n'y a donc là aucune cause d'erreur.

Sauf dans les essais comportant des doses croissantes de terreau, les quantités de cet élément incorporées au sol ont été faibles (20 g par 6 kg de sol) afin de rester dans des conditions comparables à celles résultant d'une fumure au fumier de ferme.

Les pots ont été arrosés avec de l'eau de pluie pendant toute la durée de la période de végétation. L'arrosage avait lieu par pesée et l'humidité du sol était maintenue à 18 %.

La plante d'expérience a été une orge de printemps de variété « Sarah » ; le semis a été effectué le 24 avril à raison de 20 graines pour les grands pots et 14 pour les petits. Après germination on a laissé 15 plantes par grand pot et 10 par petit. Les plantes ont été récoltées à maturité le 31 juillet. La récolte a porté exclusivement sur les parties aériennes, les plantes étant coupées au ras du sol.

Voici le détail des essais réalisés.

### I. — Essais en grands vases.

#### 1° Doses croissantes de $P_2O_5$ sous forme phospho-humique :

N° des pots

|     |                                                                                                   |   |                                                    |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---|----------------------------------------------------|-----|
| 1-2 | Témoins                                                                                           |   |                                                    |     |
| 3   | 20 g de terreau n° 5 (non enrichi en $P_2O_5$ ) correspondant à 95 mg $P_2O_5$ soluble $CH^3COOH$ |   |                                                    |     |
| 4   | —                                                                                                 | 4 | correspondant à 168 mg $P_2O_5$ soluble $CH^3COOH$ | —   |
| 5   | —                                                                                                 | 3 | —                                                  | 228 |
| 6   | —                                                                                                 | 2 | —                                                  | 288 |
| 7   | —                                                                                                 | 1 | —                                                  | 322 |

#### 2° Doses croissantes de terreau non enrichi en $P_2O_5$ :

|    |                             |                               |   |
|----|-----------------------------|-------------------------------|---|
| 8  | 5 g de terreau représentant | 24 mg $P_2O_5$ sol $CH^3COOH$ | — |
| 9  | 10 g                        | 47                            | — |
| 10 | 20 g                        | 95                            | — |
| 11 | 40 g                        | 190                           | — |
| 12 | 60 g                        | 285                           | — |
| 13 | 80 g                        | 380                           | — |

#### 3° Doses croissantes de $P_2O_5$ sous forme de phosphate monocalcique.

|    |                                                 |                |   |
|----|-------------------------------------------------|----------------|---|
| 14 | 89 mg de phosphate monocalcique correspondant à | 50 mg $P_2O_5$ | — |
| 15 | 133                                             | 75             | — |
| 16 | 177                                             | 100            | — |
| 17 | 266                                             | 150            | — |
| 18 | 355                                             | 200            | — |
| 19 | 532                                             | 300            | — |
| 20 | 710                                             | 400            | — |

### II. — Essais en petits vases.

#### 1° Doses croissantes de $P_2O_5$ sous forme phospho-humique.

|     |                                                                                       |   |                       |        |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------------|--------|
| 1-2 | Témoins                                                                               |   |                       |        |
| 3   | 10 g de terreau n° 5 (non enrichi en $P_2O_5$ ) corr. à 47 mg $P_2O_5$ sol $CH^3COOH$ |   |                       |        |
| 4   | —                                                                                     | 4 | correspondant à 84 mg | —      |
| 5   | —                                                                                     | 3 | —                     | 114 mg |
| 6   | —                                                                                     | 2 | —                     | 144 mg |
| 7   | —                                                                                     | 1 | —                     | 161 mg |

#### 2° Doses croissantes de terreau non enrichi en $P_2O_5$ .

|    |                             |                               |   |
|----|-----------------------------|-------------------------------|---|
| 8  | 2,5 de terreau représentant | 12 mg $P_2O_5$ sol $CH^3COOH$ | — |
| 9  | 5                           | 24                            | — |
| 10 | 10                          | 47                            | — |
| 11 | 20                          | 95                            | — |
| 12 | 30                          | 142                           | — |
| 13 | 40                          | 190                           | — |

3<sup>o</sup> Doses croissantes de  $P_2O_5$  sous forme de phosphate monocalcique.

|    |                                                 |                |
|----|-------------------------------------------------|----------------|
| 14 | 44 mg de phosphate monocalcique correspondant à | 25 mg $P_2O_5$ |
| 15 | 66                                              | 37,5           |
| 16 | 89                                              | 50             |
| 17 | 133                                             | 75             |
| 18 | 177                                             | 100            |
| 19 | 266                                             | 150            |
| 20 | 355                                             | 200            |

4<sup>o</sup> Doses croissantes de  $P_2O_5$  sous forme de phosphate bicalcique.

|    |                                               |                |
|----|-----------------------------------------------|----------------|
| 21 | 61 mg de phosphate bicalcique correspondant à | 25 mg $P_2O_5$ |
| 22 | 91                                            | 37,5           |
| 23 | 121                                           | 50             |
| 24 | 182                                           | 75             |
| 25 | 242                                           | 100            |
| 26 | 363                                           | 150            |
| 27 | 484                                           | 200            |

5<sup>o</sup> Doses croissantes de phosphate bicalcique mélangés à 10 g de terreau avant addition au sol.

|    |                                               |                |
|----|-----------------------------------------------|----------------|
| 42 | 61 mg de phosphate bicalcique correspondant à | 25 mg $P_2O_5$ |
| 43 | 91                                            | 37,5           |
| 44 | 121                                           | 50             |
| 45 | 182                                           | 75             |
| 46 | 242                                           | 100            |
| 47 | 484                                           | 200            |

Les 10 g de terreau correspondant à 47 mg de  $P_2O_5$ , il convient d'ajouter aux chiffres de la série 42 à 47, 47 mg pour obtenir la dose totale de  $P_2O_5$  ajoutée au sol.

*Résultats obtenus.* — Dans les graphiques ci-contre nous avons reporté l'ensemble des résultats obtenus. Ces graphiques expriment en fonction des quantités croissantes d'acide phosphorique sous différentes formes, d'une part les rendements totaux obtenus (paille + grain) et d'autre part l'exportation d'acide phosphorique par les plantes (graphiques XIX à XXVIII).

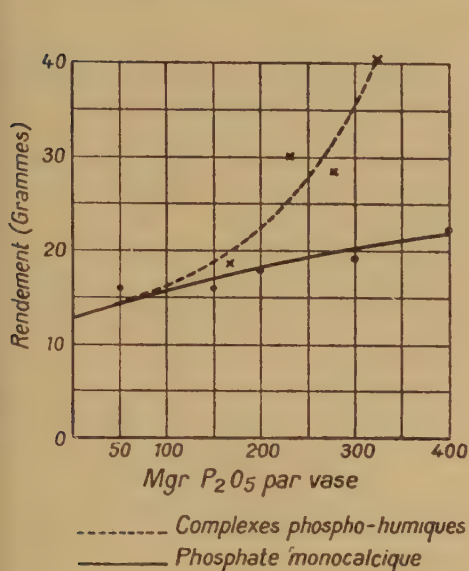
*Discussion des résultats.* — Le graphique XIX nous montre qu'à dose égale d'acide phosphorique les complexes phospho-humiques ont provoqué des augmentations de rendement plus élevées que le phosphate monocalcique.

La forme de la courbe est, dans le cas des complexes phospho-humiques, singulière. Alors que, normalement, les courbes de rendement établies en fonction de quantités croissantes d'éléments fertilisants ont leur concavité dirigée vers le bas (loi dite des excédents moins que proportionnels) la courbe en question a la forme inverse. Cela signifie que *la quantité d'acide phosphorique à la disposition de la plante croît plus vite que la quantité de cet élément ajoutée au milieu*. Ce résultat s'explique parfaitement si l'on considère que l'acide phosphorique est ici ajouté au milieu sous forme de complexes phospho-humiques de plus en plus enrichis en acide phosphorique.

Or, nous savons, d'après les recherches précédemment décrites, que dans les complexes phospho-humiques l'acide phosphorique est fixé à la matière humique par *adsorption*. Les lois de l'adsorption nous apprennent que l'élément adsorbé est d'autant plus énergique-

ment retenu qu'il est en plus faible quantité. Inversement, les complexes phospho-humiques céderont d'autant plus facilement leur acide phosphorique aux plantes qu'ils seront plus riches en  $P_2O_5$ .

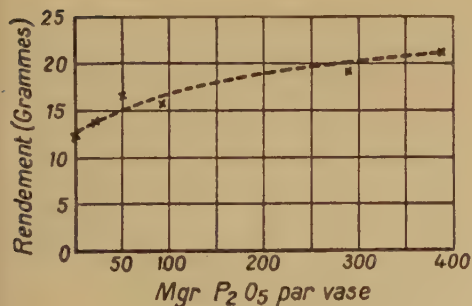
L'addition au sol de complexes phospho-humiques enrichis en  $P_2O_5$  se traduit non seulement à mesure que la richesse en  $P_2O_5$  aug-



GRAPHIQUE XIX

Action comparée sur le rendement du phosphate monocalcique et des complexes phospho-humiques. Ces derniers sont ajoutés sous forme d'une dose unique de complexes plus ou moins enrichis en  $P_2O_5$ .

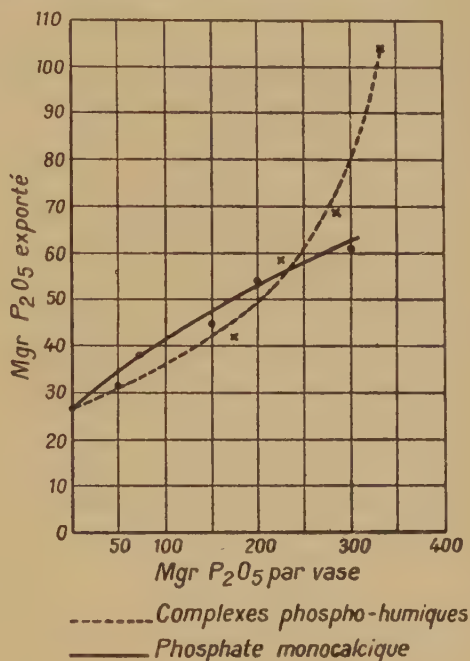
Séries 1 à 7 et 14 à 20, grands vases.



GRAPHIQUE XXI

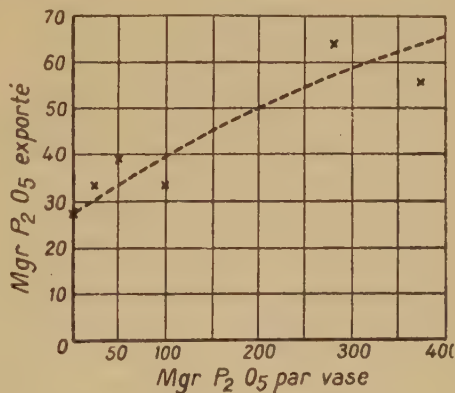
Action sur le rendement des doses croissantes d'un même complexe phospho-humique.

Série 8 à 13, grands vases.



GRAPHIQUE XX

Exportations comparées de  $P_2O_5$  par les plantes.

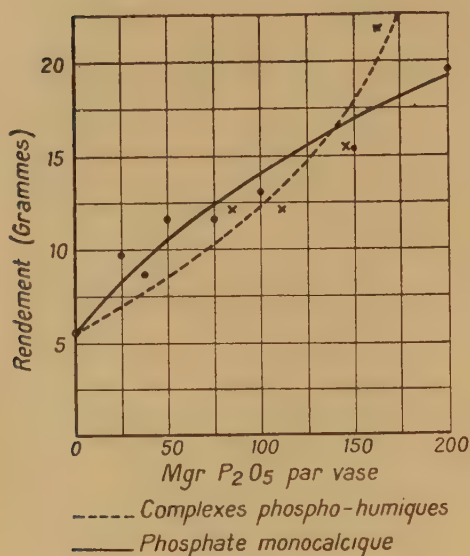


GRAPHIQUE XXII

Exportation de  $P_2O_5$  par les plantes.

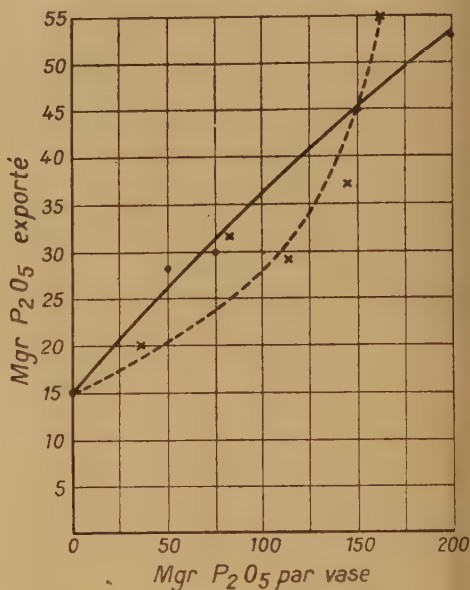
mente par un accroissement de la quantité totale de  $P_2O_5$ , mais également par une élévation de l'assimilabilité de cet élément.

Par contre l'addition de doses croissantes d'un même complexe phospho-humique a pour conséquence l'augmentation de la quantité de l'acide phosphorique du milieu, sans modification de son assimi-



GRAPHIQUE XXIII

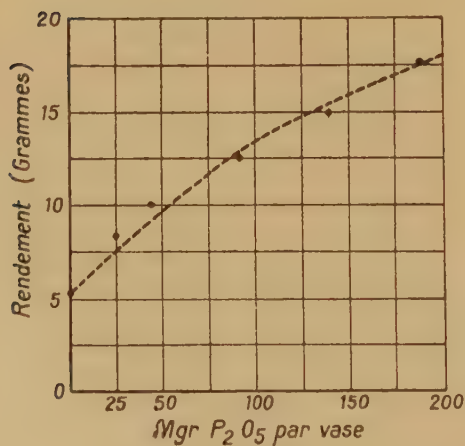
Action comparée sur le rendement du phosphate monocalcique et des complexes phospho-humiques.



GRAPHIQUE XXIV

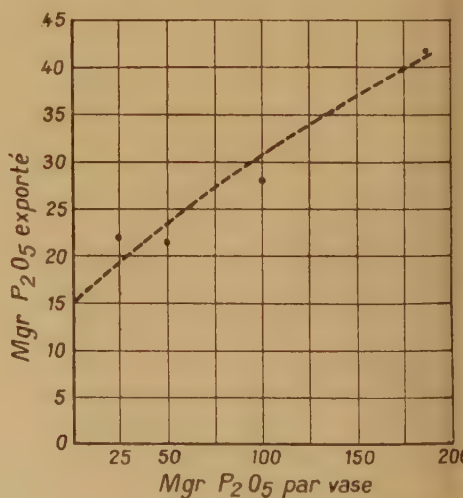
Exportation de  $P_2O_5$  par les plantes.

Séries 1 à 7 et 14 à 20, petits vases.



GRAPHIQUE XXV

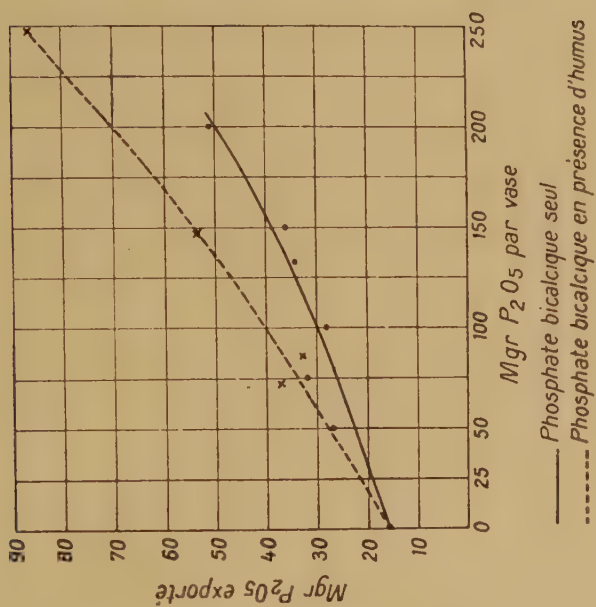
Action sur le rendement de doses croissantes d'un même complexe phospho-humique.



GRAPHIQUE XXVI

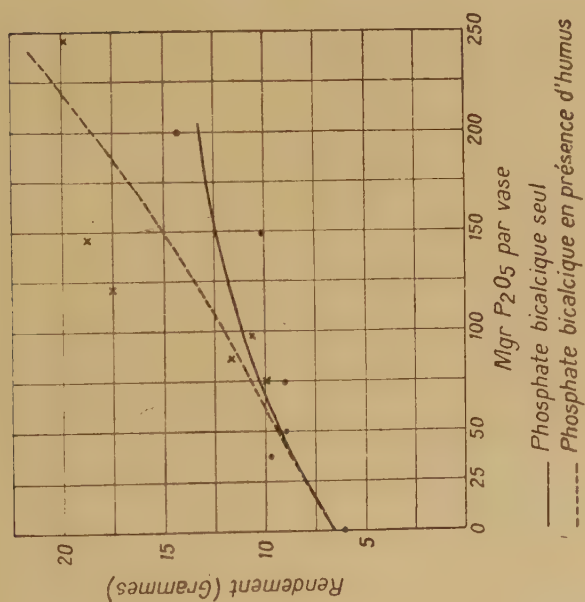
Exportation de  $P_2O_5$  par les plantes.

Série 8 à 13, petits vases.



GRAPHIQUE XXVIII

Exportation  $P_2O_5$  par les plantes.



GRAPHIQUE XXVII

Action sur le rendement du phosphate bicalcique seul ou en présence d'humus.

Séries 21 à 27 et 42 à 47.

labilité. La courbe de rendement a, dans ce cas, la forme classique (graphique XXI).

L'examen de l'exportation de  $P_2O_5$  par les végétaux confirme parfaitement les considérations précédentes.

Dans le graphique XX on voit en effet la quantité d'acide phosphorique exportée par les plantes, dans les pots additionnés de complexes phospho-humiques, croître plus vite que les apports d'acide phosphorique au sol.

La courbe a ainsi sa concavité dirigée vers le haut. Au contraire dans le cas d'addition de phosphate monocalcique, le graphique est sensiblement une droite. Les coefficients d'utilisation de l'acide phosphorique exprimés en un point de la courbe par le rapport entre l'abscisse du point et la différence entre l'ordonnée du point et l'ordonnée à l'origine, sont constants dans le cas de l'addition au sol de phosphate monocalcique (valeur moyenne 12,5 %).

Par contre, dans le cas de l'addition de complexes phospho-humiques de teneur croissante en acide phosphorique, les coefficients d'utilisation de l'acide phosphorique vont en augmentant et atteignent la valeur de 28 %.

La courbe d'exportation de l'acide phosphorique lors de l'addition au sol de doses croissantes d'un même complexe phospho-humique (graphique XXII) révèle un coefficient d'utilisation sensiblement constant et de même ordre, dans le cas du complexe utilisé, que celui du phosphate monocalcique (12,5 %).

Les essais en petits vases de végétation conduisent aux mêmes conclusions. Les courbes du graphique XXIII correspondant à la comparaison entre les complexes phospho-humiques et le phosphate monocalcique ont la même forme que celles du graphique XIX. On remarquera toutefois que dans le graphique XXIII les courbes sont plus rapprochées l'une de l'autre. Ceci s'explique par le fait que l'écart entre les deux courbes est surtout marqué pour les rendements élevés et que les essais en petits vases donnent des rendements maxima beaucoup moins élevés qu'en grands vases.

L'acide phosphorique apporté sous forme de doses croissantes d'un même complexe phospho-humique (graphique XXV) donne lieu à un accroissement de rendement régulier semblable à celui obtenu avec le phosphate monocalcique, ainsi qu'il avait déjà été constaté dans les essais en grands vases.

En ce qui concerne l'utilisation par les plantes de l'acide phosphorique, le graphique XXIV nous montre que pour le phosphate monocalcique le coefficient d'utilisation se maintient constant et voisin de 20 p. cent, chiffre sensiblement plus élevé, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, que celui observé dans les grands vases.

Pour les complexes phospho-humiques enrichis en  $P_2O_5$  le coefficient d'utilisation va en croissant pour atteindre la valeur de 25 p. cent. On retrouve ici les conclusions auxquelles ont abouti les expériences en grands vases.

Les séries 21 à 27 et 42 à 47 méritent de retenir particulièrement l'attention (graphique XXVII). Ces séries comportent la comparaison entre le phosphate bicalcique et le même engrais additionné avant son incorporation au sol de 10 g de terreau de couches.

Seul, le phosphate bicalcique a peu augmenté le rendement ; on

pouvait s'attendre à ce résultat dans ce sol renfermant 10,5 p. cent de calcaire.

Par contre le mélange de terreau de couches au phosphate bicalcique a notablement accru l'efficacité de ce dernier. On peut admettre qu'il y a eu formation dans le sol, grâce à l'addition de terreau au phosphate bicalcique, de complexes phospho-humiques dont l'efficacité est plus grande que celle du phosphate bicalcique.

Le graphique XXVIII confirme ce point en établissant que l'utilisation par les plantes de l'acide phosphorique a été meilleure lorsque le phosphate bicalcique était additionné de terreau.

En résumé cette série d'essais en vases de végétation permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

1° L'acide phosphorique des complexes phospho-humiques peut être utilisé par les végétaux pour leur alimentation phosphatée ;

2° L'assimilabilité par les végétaux de l'acide phosphorique des complexes phospho-humiques est d'autant plus élevée que ces complexes sont plus riches en acide phosphorique ;

3° La présence d'humus peut, par la formation de complexes phospho-humiques, augmenter l'assimilabilité de phosphates peu solubles.



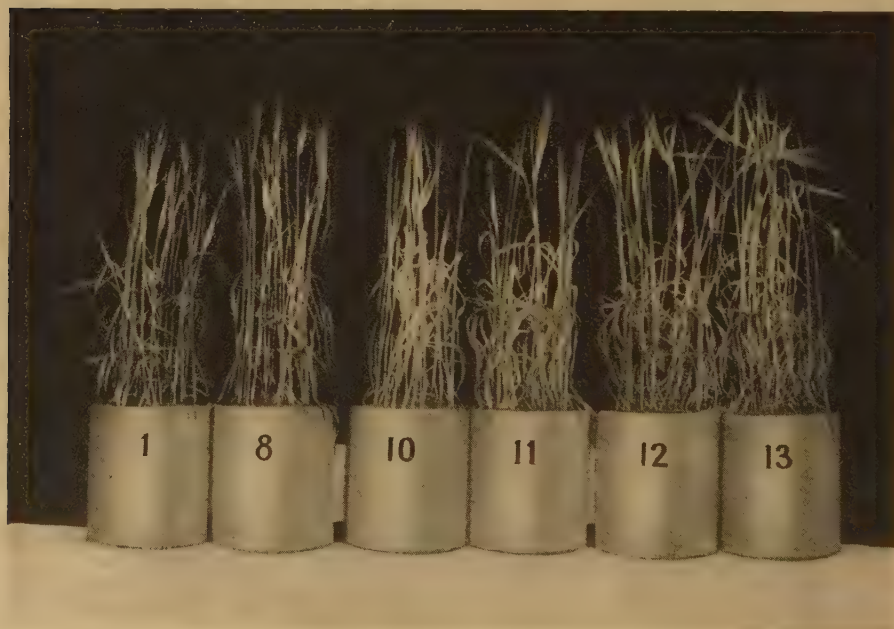
#### ESSAIS EN GRANDS VASES DE VÉGÉTATION

Doses croissantes d'acide phosphorique sous forme phospho-humique.  
Addition d'une dose unique de complexes de teneur croissante en  $P_2O_5$ .



## ESSAIS EN GRANDS VASES DE VÉGÉTATION

Doses croissantes d'acide phosphorique sous forme de phosphate monocalcique.



## ESSAIS EN GRANDS VASES DE VÉGÉTATION

Doses croissantes d'un même complexe phospho-humique.



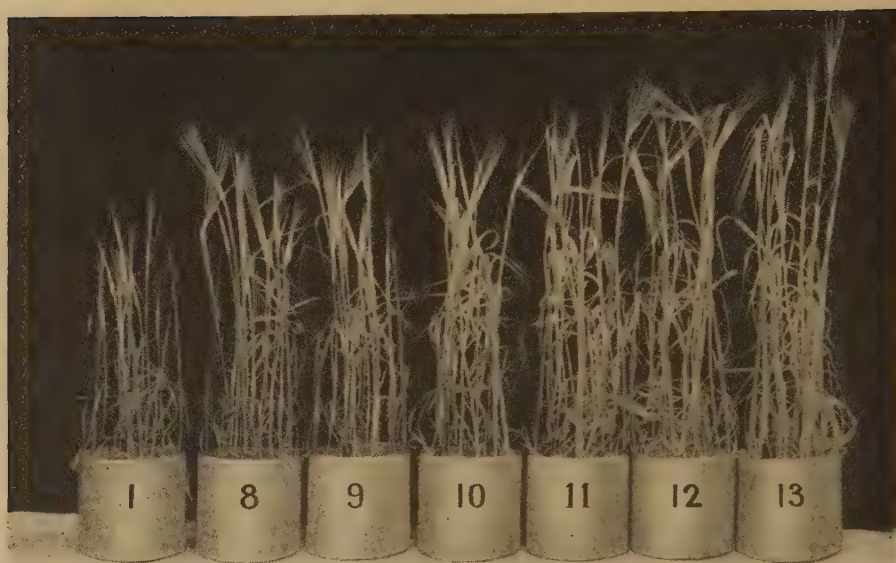
## ESSAIS EN PETITS VASES DE VÉGÉTATION

Doses croissantes d'acide phosphorique sous forme phospho-humique.  
Addition d'une dose unique de complexes de teneur croissante en  $P^{+}O^{5}$ .



## ESSAIS EN PETITS VASES DE VÉGÉTATION

Doses croissantes d'acide phosphorique sous forme de phosphate monocalcique.



ESSAIS EN PETITS VASES DE VÉGÉTATION  
Doses croissantes d'un même complexe phospho-humique.



ESSAIS EN PETITS VASES DE VÉGÉTATION  
Doses croissantes d'acide phosphorique sous forme de phosphate bicalcique.



ESSAIS EN PETITS VASES DE VÉGÉTATION

Doses croissantes d'acide phosphorique sous forme de phosphate bicalcique en présence d'humus.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'étude de la distinction des formes de l'acide phosphorique dans les sols repose sur des critères analytiques, le plus souvent arbitraires. Nous avons cherché, dans ce travail, à préciser l'une des formes que peut présenter l'acide phosphorique dans le sol : forme sous laquelle cet élément accompagne les colloïdes humiques.

Nous avons mis au point une méthode d'extraction des colloïdes humiques du sol qui permet d'obtenir ceux-ci sous forme d'humate neutre d'ammonium sans modification de leur constitution.

La méthode consiste à laver le sol par une solution neutre, normale, d'un sel d'ammonium, puis à le laver ensuite à l'eau, ou par une solution du même sel de concentration N/50. L'expérience montre que dans ces conditions la matière humique passe facilement en solution sous forme d'humate neutre d'ammonium.

L'humate d'ammonium extrait dans de telles conditions des sols neutres est toujours accompagné d'une quantité importante d'acide phosphorique; par contre l'humate extrait des sols acides ne renferme que des quantités très faibles de cet élément.

L'acide phosphorique ne provient pas de l'action directe du sel d'ammonium sur les phosphates minéraux du sol, mais de la solubilisation de composés complexes phospho-humiques.

Lorsque les sols sont calcinés ou traités par l'eau oxygénée, les

sels ammoniacaux ne font passer en solution dans le sol qu'une quantité d'acide phosphorique beaucoup moins élevée.

Ce résultat s'explique par le fait que la calcination ou le traitement à  $H_2O^2$  détruisent les complexes phospho-humiques par l'intermédiaire desquels le sel ammoniacal solubilisait l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique des complexes phospho-humiques ne se trouve pas sous forme organique, mais à l'état de combinaisons d'adsorption avec les colloïdes humiques, par l'intermédiaire des ions calcium fixés. Une acidité légère du milieu suffit à dissocier les complexes phospho-humiques et à provoquer la séparation de l'acide phosphorique du noyau humique. Dans les sols l'acidification au-dessous de pH 5,5 empêche la formation des complexes phospho-humiques.

Nous avons établi que les complexes phospho-humiques étaient susceptibles de présenter des variations dans leur teneur en acide phosphorique. Ils peuvent s'enrichir en  $P_2O_5$  par fixation de cet élément à partir de phosphates minéraux ajoutés au sol.

La destruction dans un sol des colloïdes humiques diminue dans de très notables proportions le pouvoir de rétention du sol vis-à-vis de l'acide phosphorique.

Inversement, les complexes phospho-humiques peuvent s'appauvrir en acide phosphorique, par suite des exportations dues aux cultures.

L'acide phosphorique des complexes phospho-humiques se trouve sous un état dont l'assimilabilité par les végétaux dépasse celle du phosphate bicalcique. Les sols peuvent ainsi renfermer, sous cette forme, un stock élevé d'acide phosphorique assimilable. La richesse bien connue des sols horticoles en acide phosphorique est liée à une accumulation de cet élément sous forme phospho-humique.

Les complexes phospho-humiques sont susceptibles d'entretenir dans les solutions placées à leur contact un titre en acide phosphorique qui dans une large mesure est indépendant du rapport existant entre les quantités de complexe phospho-humique et de solution. Ils contribuent donc à maintenir constant le titre en  $P_2O_5$  des solutions du sol.

Le titre en  $P_2O_5$  des solutions dépend, d'une part, de la richesse en acide phosphorique des complexes, et d'autre part de la quantité d'argile qui se trouve associée à ceux-ci : l'accroissement de la quantité d'argile provoque une baisse du titre en  $P_2O_5$ .

Les complexes phospho-humiques représentent une forme stable de l'acide phosphorique dans les sols. L'enrichissement en humus du sol diminue dans de fortes proportions le passage de l'acide phosphorique sous des formes inassimilables par les végétaux. A l'état de complexes phospho-humiques, l'acide phosphorique se déplace facilement dans le sol.

L'acide phosphorique sous forme phospho-humique peut être utilisé par les végétaux pour leur alimentation phosphatée. L'assimilabilité de l'acide phosphorique des complexes phospho-humiques est d'autant plus élevée que les complexes sont plus riches en acide phosphorique.

La présence d'humus peut, par la formation de complexes phospho-humiques, augmenter l'assimilabilité des phosphates peu solubles.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) AUTEN (J.-T.). — *S. Sc.*, XIII, 1922, p. 119.
- (2) AUTEN (J.-T.). — *S. Sc.*, XVI, 1923, p. 293.
- (3) BALANESCO (G.). — *Ann. Sc. Agron.*, n° 3, 1930, p. 364.
- (4) BLAIR et PRINCE. — *S. Sc.*, XVII, 1924, p. 31.
- (5) BRIOUX (Ch.). — *Ann. Sc. Agron.*, 1920, p. 80.
- (6) DEAN (L.-A.). — *Journ. Agric. Sc.*, XXVIII, 1938, p. 234.
- (7) DEHERAIN (P.) et KAYSER (E.). — *Ann. Agr.*, VI, 1880, p. 509.
- (8) DEMOLON (A.) et BARBIER (G.). — *C. R. Acad. Sc.*, CLXXXIX, 1929, p. 1310.
- (9) DEMOLON (A.) et BARBIER (G.). — *Ann. Sc. Agron.*, n° 3, 1930, p. 329.
- (10) DEMOLON (A.) et BASTISSE (E.). — *C. R. Ac. Sc.*, CLXXXV, 1932, p. 790.
- (11) DICKMAN (S.-R.) et DE TURK (E.-E.). — *S. Sc.*, XLV, 1938, p. 29.
- (12) DROUINEAU (G.). — *C. R. Acad. Agric.*, XXIV, 1938, p. 1007.
- (13) DUMONT (J.). — *C. R. Acad. Sc.*, CXLIII, 1906, p. 186.
- (14) DYER. — *Ann. Agron.*, XXI, 1897, p. 291.
- (15) DYER. — *U. S. D. A. Off. of Exp. Sta. Bul.*, 106, 1902, p. 98.
- (16) ELLER (W.-B.) et HILL (H.-H.). — *Virginia Sta. Rpt.*, XXVII, 1920, p. 22.
- (17) FISHER (R.-A.) et THOMAS (R.-F.). — *Journ. Amer. Soc. Agron.*, XXVII, 1935, p. 863.
- (18) GORTNER et SHAW. — *S. Sc.*, III, 1917, p. 99.
- (19) GRÉGOIRE (A.). — *Annuaire St. Agron. de l'Etat*, Gembloux 1928, III, p. 5.
- (20) HECK (A.-F.). — *S. Sc.* XXXVII, p. 343.
- (21) MACK (K.). — *Chem. Zeit.*, XLVI, p. 73.
- (22) MAUME (L.), DULAC (J.), BOUAT (A.). — *Ann. E. N. A.*, Montpellier, 1934, XXIII, p. 5.
- (23) NEUBAUER (E.). — *Landw. Vers. Sta*, CXIV, 1932, p. 242.
- (24) ODYSKY (W.). — *Sc. Agric.*, XVI, 1936, p. 652.
- (25) POTTER (R.-S.) et BENTON (Th.). — *S. Sc.* 1916, II, p. 291.
- (26) SCARSETH (G.-D.) et TIDMORE (J.-W.). — *Journ. Amer. Soc. Agron.*, XXVI, 1934, p. 138.
- (27) SCHLÖSING (A.-Th.). — *Ann. Agr.*, 1899, p. 316.
- (28) SCHLÖSING (A.-Th.) et DE SIGMOND (A.). — *C. R. 2<sup>e</sup> Comm. Ass. Int. Sc. du sol*, Copenhagen, 1933.
- (29) SCHNEIDEWIND. — *Die Ernährung der Landwirtschaftlichen Kulturpflanzen*, 1 vol. 5<sup>e</sup> édit., 1922, Berlin.
- (30) SCHOLLENBERGER (C.-J.). — *S. Sc.*, VI, 1918, p. 365.
- (31) SCHREINER. — *Journ. Amer. Soc. Agron.*, XV, 1923, p. 117.
- (32) STEPHENSON (R.-E.) et CHAPMAN (H.-D.). — *Journ. Amer. Soc. Agron.*, XXIII, 1931, p. 759.
- (33) STOKLASA. — *Ann. Agr.*, XXIII, 1897, p. 588.
- (34) DE TURK (E.-C.), HOLBERT (I.-R.) et HOWK (B.-W.). — *Journ. Agr. Res.*, XLVI, 1933, p. 121.
- (35) THOMAS (W.). — *Journ. Agric. Res.*, LI, 1935, p. 321.
- (36) TORBJORN GAARDER. — *Tidsk. Ejemi. Bergvesen*, XI, 1931, p. 58 ; in *Chem. Abst.*, XXVI, 1932, p. 1054.
- (37) TRUOG (E.). — *Journ. Amer. Soc. Agron.*, XXII, 1931, p. 874.
- (38) WILLIAMS (R.). — *J. Agric. Sc.*, XXVII, 1937, p. 259.
- (39) WRENSHALL (C.-L.). DYER (W.-J.) et SMITH (G.-R.). — *Sc. Agric.*, XX, 1940, p. 266.
- (40) WRENSHALL (C.-L.) et Mc KIBBIN (R.-R.). — *Sc. Agric.*, XXVIII, 1938, p. 616.
- (41) ZINZADZE (Ch.). — *Ann. Agr.*, n° 3, 1931, p. 321.



## DEUXIÈME THÈSE

---

**Propositions données par la Faculté :**

## AUXINES ET HÉTÉRAUXINES

**Vu et Approuvé :**

*Paris, le 8 Novembre 1943*

**Le Doyen de la Faculté des Sciences.**

**Paul MONTEL**

**Vu**

**et Permis d'imprimer :**

**Le Recteur de l'Académie  
de Paris**

**Gilbert GIDEL**





